

Experimentelle Bestimmung und Modellierung des Verweilzeitverhaltens mikrofluidischer Strukturen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat)

vorgelegt dem Rat der

**Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Ilmenau**

von Diplom-Ingenieur

Dušan Bošković

geboren am 06. Februar 1978 in Livno/Jugoslawien

Gutachter:

Prof. Dr. rer. nat. Michael Köhler
Prof. Dr. rer. nat. Holger Löwe
Dr. rer. nat. Stefan Löbbecke

Promotionskommission

Vorsitzender: **Prof. Dr. rer. nat. Siegfried Stapf**

Institut für Physik
Technische Universität Ilmenau

Gutachter: **Prof. Dr. rer. nat. Michael Köhler**

Institut für Physik
Technische Universität Ilmenau

Prof. Dr. rer. nat. Holger Löwe

Institut für Organische Chemie
Johannes Gutenberg Universität Mainz

Dr. rer. nat. Stefan Löbbecke

Fraunhofer Institut für Chemische Technologie

Weitere Mitglieder: **Prof. Dr. Ing. Martin Hoffmann**

Fachgebiet Mikromechanische Systeme
Technische Universität Ilmenau

Dr. rer. nat. Alexander Groß

Institut für Physik
Technische Universität Ilmenau

Tag der Einreichung: **15.06.2010**

Tag des Rigorosums: **10.11.2010**

Tag der Verteidigung: **10.11.2010**

Zusammenfassung

Mikrofluidische Bauelemente gewinnen in weiten Bereichen der Chemie, chemischen Verfahrenstechnik und biochemischen Labortechnik immer mehr an Bedeutung. Um die besonderen Vorteile, die sich durch die Miniaturisierung und die kontinuierliche Prozessführung ergeben optimal nutzen zu können, ist die Kenntnis der optimalen Betriebsbedingungen notwendig. Eine der wichtigsten Charakteristiken von kontinuierlichen Strömungssystemen und damit auch von den meisten mikrofluidischen Bauteilen ist die Verweilzeitverteilung, die in dieser Arbeit betrachtet wird.

Zur Charakterisierung und Modellierung des Verweilzeitverhaltens von mikrofluidischen Bauteilen für Flüssigphasen-Anwendungen wurde eine neue spektroskopische Messmethode entwickelt. Diese umfasst die messtechnische Erfassung und Auswertung der spektroskopischen Daten eines Tracer-Farbstoffes, die anschließend als Basis für eine Modellierung dienen. Da die isolierte Betrachtung des mikrofluidischen Bauteils unter Ausschluss der notwendigen Peripherie mit dem angewendeten Messprinzip experimentell nicht möglich ist, wurden verschiedene numerische Algorithmen zur Entfaltung der Messsignale umgesetzt und in sämtliche in der Praxis notwendige Auswerteroutinen implementiert. Die Modellierung wurde auf Basis algebraischer Verweilzeitmodelle durchgeführt. Damit kann das integrale Strömungsverhalten von Mikroreaktoren bzw. Mikromischern abgebildet werden, ohne die genauen strömungstechnischen Vorgänge beschreiben zu müssen. Es wurden unterschiedliche Modelle eingesetzt und im Hinblick auf ihre Anwendbarkeit für mikrofluidische Bauteile getestet. Für die Auswahl des Modells welches die fluiddynamischen Vorgänge am besten beschreibt wurde eine Vorgehensweise entwickelt, die auf einer Abschätzung durch eine direkte Entfaltung, der Einführung von Informationskriterien und der Analyse der Residuen einer Kurvenanpassung basiert.

Mit Hilfe der modellierten Verweilzeitverteilungen sind genaue Analysen der Strömungsvorgänge und der Vergleich unterschiedlicher mikrofluidischer Bauteile möglich. Dazu werden ermittelte Verteilungsparameter herangezogen, die ebenso zur Bestimmung gängiger verfahrenstechnischer Kennzahlen wie z.B. der Peclet-Zahl oder des axialen Dispersionskoeffizienten verwendet werden. Wie in dieser Arbeit anhand von drei verschiedenen mikrofluidischen Bauteilen gezeigt wird, trägt dies zu einem besseren Verständnis fluiddynamischer Vorgänge in Mikrostrukturen bei und ermöglicht einen anwendungsoptimierten Einsatz der Bauteile für spezifische reaktions- und verfahrenstechnische Aufgaben.

Abstract

Microfluidic devices become increasingly important in chemistry, chemical process engineering and biochemical laboratory applications. In order to effectively benefit of the particular advantages resulting from the miniaturization and continuous processing, knowledge of the optimal process conditions is essential. One of the most important characteristics of a continuous flow system and therefore most microfluidic devices is the residence time distribution, which is considered in this work.

A new testing method which involves measurement and necessary data processing was developed for the characterization and modelling of the residence time distribution of microfluidic devices for liquid phase applications. The method is mainly based on the time and spatial resolved spectroscopic tracking of a tracer molecule passing through the microfluidic device. As an isolated observation of the microdevice is not possible with the applied experimental technique different numerical algorithms for the deconvolution of the measured data were developed and implemented in all necessary evaluation procedures.

Modelling of the residence time distribution was performed by application of algebraic models. In this way the integral flow behaviour of microdevices can be depicted without a detailed description of the fluid dynamic processes. Different types of models were applied and tested for suitability for microfluidic devices. In order to choose a model which describes the residence time distribution best, an approach based on a combination of direct deconvolution, analysis of the residues of a fitting procedure and implementation of information criteria is proposed.

The obtained residence time distributions allow detailed analysis of the overall flow behaviour and also comparison of different microfluidic devices. Therefore, specific distribution parameters can be evaluated and also applied in order to determine common parameters like the reactor Peclet number and the axial dispersion coefficient. As it is shown in this work by means of examination of three different microfluidic devices, this accounts for a better understanding of fluiddynamic processes in complex microfluidic structures and allows an optimized operation and utilization of these devices by identifying appropriate flow conditions.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	I
Abstract	III
Inhaltsverzeichnis.....	V
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	5
2.1 Transportprozesse in mikrofluidischen Kanälen	5
2.1.1 Kontinuumstheorie.....	6
2.1.2 Strömungsregime.....	8
2.1.3 Brown'sche Molekülbewegung und Diffusion	12
2.1.4 Taylor-Dispersion.....	13
2.1.5 Konvektiver Stofftransport und chaotische Advektion	16
2.2 Mikroreaktoren und Mikromischer.....	21
2.2.1 Mischprinzipien bei mikrofluidischen Bauteilen	22
2.2.2 Charakterisierung der Vermischung	29
2.2.3 Bedeutung der Verweilzeitcharakterisierung für mikrofluidische Bauteile	31
2.3 Verweilzeitverteilung	32
2.3.1 Verteilungsfunktionen und deren Kenngrößen	33
2.3.2 Experimentelle Bestimmung der Verweilzeitverteilung.....	35
2.4 Modellierung der Verweilzeitverteilung	39
2.4.1 Dispersionsmodell	40
2.4.2 Empirische Verweilzeitmodelle.....	44
2.4.3 PDE-Modell	49
3 Material und Methoden	53
3.1 Für Verweilzeituntersuchungen eingesetzte mikrofluidische Bauteile	53
3.2 Experimenteller Aufbau	56
3.2.1 Gesamtaufbau	57
3.2.2 Spektrometrischer Aufbau.....	58
3.3 Durchführung von Verweilzeitexperimenten	59
3.4 Eingesetzte Medien	60

4	Ergebnisse und Diskussion	63
4.1	Experimentelle Auslegung und Optimierung der Charakterisierungsmethode	63
4.1.1	Auswahl der Messtechnik und des Tracers.....	63
4.1.2	Adaption der spektroskopischen Messtechnik an die mikrofluidischen Bauteile	70
4.1.3	Kalibrierung der Absorptionsmessung	77
4.1.4	Einflussfaktoren des fluidischen Aufbaus.....	78
4.1.5	Ermittelte optimale Messparameter	86
4.2	Verarbeitung der Messdaten	88
4.2.1	Verarbeitung und Normierung der gemessenen Signale	88
4.2.2	Entfaltung der Messdaten im Frequenzbereich	92
4.2.3	Entfaltung der Messdaten im Zeitbereich	96
4.2.4	Modellanpassung bei Verwendung der Übertragungsfunktion.....	99
4.2.5	Kriterien für die Modellwahl.....	101
4.3	Verweilzeitcharakterisierung ausgewählter mikrofluidischer Bauteile.....	104
4.3.1	Verweilzeitverteilung des Reaktors mit Split-and-Recombine Struktur ..	104
4.3.2	Modellwahl beim Reaktor mit Split-and-Recombine Mischstruktur	109
4.3.3	Verweilzeitverteilung des Mikroreaktors mit chaotischer Mischstruktur	119
4.3.4	Modellwahl beim Mikroreaktor mit chaotischer Mischstruktur	121
4.3.5	Vergleich der Mikroreaktoren mit chaotischer und Split-and-Recombine Mischstruktur	124
4.3.6	Verweilzeitverteilung des Mikroreaktors mit Herringbone-Mischstruktur	126
4.3.7	Vergleich des Verweilzeitverhaltens der Mikroreaktoren und einer Kapillare	134
5	Zusammenfassung.....	141
	Literaturverzeichnis.....	149
	Verwendete Symbole und Abkürzungen.....	159
	Danksagung.....	163
	Selbstständigkeitserklärung.....	165

1 Einleitung

Der bereits in den 1960er-Jahren in der Mikroelektronik entstandene Trend zur Miniaturisierung ist mittlerweile auch in weite Bereiche der Chemie, chemischen Verfahrenstechnik sowie chemischen und biochemischen Labortechnik vorgedrungen. Eine Vielzahl hoch entwickelter Mikrostrukturierungstechniken ermöglicht heute die Herstellung verschiedenster mikrofluidischer Apparate, die neue Wege für die chemische Reaktionsführung, Analytik und Verfahrenstechnik eröffnen.

In der chemischen Verfahrenstechnik versteht man unter Mikroreaktionstechnik bzw. Mikroverfahrenstechnik „die Anwendung reaktionstechnischer Grundlagen und Kenntnisse auf die Durchführung von chemischen Reaktionen in Strukturen, deren laterale Abmessungen zwischen 100 nm und 1 mm liegen“ [1]. Die Herzstücke mikroverfahrenstechnischer Anlagen sind daher mikrofluidische Bauteile wie z.B. Mikromischer, Mikroreaktoren oder Mikrowärmeübertrager, die bei kontinuierlicher Fahrweise entscheidende 'Unit Operations' im Prozess übernehmen. Durch die bewusste Nutzung der technologischen Vorteile, die sich im Mikro-Maßstab bieten, wie z.B. erhöhte Prozesssicherheit sowie intensivierter Stoff- und Wärmeaustausch aufgrund von großen spezifischen Oberflächen und kurzen Transportwegen, eröffnen sich neue Möglichkeiten der Prozessintensivierung [2-4]. Dies hat gemeinsam mit der wachsenden Verfügbarkeit von mikroverfahrenstechnischen Bauteilen in den letzten Jahren viele Forschungsgruppen aus Universitäten, Instituten und der Industrie motiviert, chemische Reaktionen in den Mikromaßstab zu überführen und kontinuierlich zu betreiben. Folglich ist in der Fachliteratur eine enorme Anzahl an Veröffentlichungen zu finden, in denen über z.T. drastische Ausbeute- und Selektivitätssteigerungen berichtet wird [5-9].

Um die Vorteile, die sich den Anwendern beim Einsatz von mikrofluidischen Bauteilen bieten, effektiv nutzen zu können, ist es notwendig, die optimalen Betriebsbedingungen zu kennen. Wichtige Betriebsparameter bei der erfolgreichen Durchführung einer chemischen Reaktion in einem Mikroreaktor sind neben der optimalen Reaktionstemperatur, Konzentration und Stöchiometrie der Reaktanden vor allem auch die im Mikroreaktor zu erzielende Mischgüte und Verweilzeitverteilung. Die beiden letztgenannten Kenngrößen hängen stark von der gewählten mikrofluidischen Kanalstruktur des Reaktors und der damit verbundenen Fluidodynamik ab. Die Verweilzeitverteilung wirkt sich direkt auf die bei einer chemischen Reaktion erzielbare

Ausbeute und Selektivität aus. Zusätzlich liefert die Kenntnis der Verteilung substantielle Informationen zum Strömungsverhalten des mikrofluidischen Bauteils.

Aus den genannten Gründen ist die Charakterisierung und Verbesserung der Vermischung und Verweilzeitcharakteristik in mikrofluidischen Strukturen ein intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet, wobei aber die gesonderte Betrachtung der axialen Vermischung, die mittels der Verweilzeitverteilung charakterisiert werden kann, bislang wenig untersucht wurde, obwohl ihr aufgrund der häufig laminaren Strömungsverhältnisse große Bedeutung zukommt.

In einigen theoretischen Arbeiten wurden erste Ansätze zur Beschreibung der Verweilzeitcharakteristik in vorwiegend geraden Mikrokanälen mit unterschiedlichen Kanalquerschnitten vorgestellt [10-13]. Beispiele zur numerischen Simulation der Verweilzeitverteilung in mikrofluidischen Kanälen sind in [14, 15] zu finden, wobei für die numerischen Untersuchungen häufig masselose Teilchen berücksichtigt werden und molekulare Diffusion nicht berücksichtigt wird. Grundsätzlich ist die numerische Simulation der Verweilzeitverteilung problematisch, da für die Vermeidung möglicher numerischer Diffusion sehr feine Gitter gewählt werden müssen. Da Mikromischer häufig aus langen passiv mischenden Kanalstrukturen bestehen und für die Simulation der Verweilzeitverteilung die gesamte fluidische Struktur betrachtet werden muss, ist dies mit erheblichem Rechenaufwand verbunden. Diese Problematik kann mit einer experimentellen Bestimmung der Verweilzeitverteilung umgangen werden. Zudem können mit experimentellen Methoden im Praxiseinsatz auftretende oder durch fertigungstechnische Besonderheiten hervorgerufene Strömungseffekte erfasst werden und verschiedene mikrofluidische Bauteile direkt miteinander verglichen werden [16-18].

Zwar finden sich in der Literatur erste Beispiele, in denen mikrofluidische Bauteile speziell für die Untersuchung von Verweilzeitverteilungen hergestellt wurden, doch handelt es sich hierbei nicht um Komponenten für den Praxis-Einsatz in der Mikroreaktionstechnik bzw. Mikroverfahrenstechnik sondern um mikrofluidische Musterstrukturen für akademische Studien. TRACHSEL et al. [19, 20] haben beispielsweise einen mikrofluidischen Chip mit einem mäanderförmigen Mikrokanal entwickelt, in dem die für Verweilzeituntersuchungen notwendigen Aktoren und Sensoren bereits integriert sind. LOHSE et al. [21] haben ein auf Fluoreszenzmikroskopie basierendes, apparativ relativ aufwändiges Messverfahren vorgestellt, bei dem das für die Messung notwendige Störsignal optisch induziert wird und daher ein optischer Zugang zum Bauteil notwendig ist. Für die vergleichende Charakterisierung unterschiedlichster kommerzieller mikroverfahrenstechnischer Komponenten, die von den Herstellern in verschiedensten Bauformen, Werkstoffen und mit unterschiedlichen Mischprinzipien

und Mischergeometrien angeboten werden, wird der Einsatz der bislang entwickelten Methoden als schwierig erachtet.

In dieser Arbeit sollte ein Messverfahren entwickelt werden, welches die genaue Bestimmung des Verweilzeitverhaltens von mikrofluidischen Bauteilen für Flüssigphasen-Anwendungen erlaubt. Das Messverfahren sollte insbesondere möglichst universell einsetzbar sein und die Verweilzeitcharakterisierung unterschiedlicher mikrofluidischer Bauteile erlauben. Die Bauteile sollten deshalb in der Messanordnung leicht austauschbar sein. Im Hinblick auf die zunehmend in der mikroverfahrenstechnischen Community geforderte Standardisierung von Charakterisierungsmethoden sollte sichergestellt werden, dass das entwickelte Messverfahren, bei entsprechendem Verzicht auf unverhältnismäßig aufwändige und kostspielige Messtechnik, auch von späteren Anwendern einfach realisiert und reproduziert werden kann.

Die zu entwickelnde Messmethode sollte an dem in der makroskopischen Verfahrenstechnik etablierten Messprinzip angelehnt sein, bei dem das Antwortverhalten eines Strömungssystems auf eine definiert aufgezwungene Markierung untersucht wird (Input-Response-Technik). Zur Markierung sollte deshalb ein Spurstoff (Tracer) eingesetzt werden, der das Strömungsverhalten aufgrund seines chemischen und physikalischen Verhaltens nicht stört und dessen Konzentration im mikrofluidischen Bauteil mit der erforderlichen zeitlichen Auflösung kontinuierlich gemessen werden kann. Hierzu sollte ein spektroskopisches Messverfahren zum Einsatz kommen. Gleichmaßen sollte die Markierung so realisiert werden, dass der stationäre Zustand im mikrofluidischen Bauteil nachweislich nicht gestört wird. Die experimentellen Messdaten sollten möglichst verlustfrei aufgearbeitet werden, damit sie als Grundlage für die spätere Modellierung der Verweilzeitverteilung eines mikrofluidischen Bauteils eingesetzt werden können.

Die zu entwickelnde Charakterisierungsmethode sollte zudem sicher stellen, dass alleinig das Verweilzeitverhalten des betrachteten mikrofluidischen Bauteils analysiert wird, isoliert von sämtlichen peripheren fluiddynamischen bzw. messbedingten Einflüssen im Prozessaufbau. Hierzu sollten geeignete mathematische Auswertemethoden entwickelt, evaluiert und final umgesetzt werden.

Anhand der ermittelten Messdaten sollte in einem weiteren Schritt die Verweilzeitverteilung der untersuchten mikrofluidischen Bauteile modelliert werden. Geeignete Modelle sollten hierfür identifiziert, ggf. angepasst und auf ihre Eignung und Grenzen für den Einsatz in der Mikroreaktionstechnik und den dabei praxisrelevanten Strömungsbereichen geprüft werden. Dies sollte am Beispiel von ausgewählten mikrofluidischen Bauteilen (Mikromischern bzw. Mikroreaktoren) erfolgen, die unter-

schiedliche und in der mikroverfahrenstechnischen Praxis etablierte fluidische Mischstrukturen aufweisen. Bei der Dimensionierung und geometrischen Auslegung dieser mikrofluidischen Mischer bzw. Reaktoren sollte entsprechend sichergestellt werden, dass eine direkte Vergleichbarkeit gegeben ist.

Aus den gemessenen und modellierten Verweilzeitverteilungen sollten abschließend geeignete Kennzahlen abstrahiert werden, die einen direkten qualitativen und quantitativen Vergleich der verschiedenen mikrofluidischen Bauteile erlauben. Hierzu sollten gängige verfahrenstechnische Kennzahlen, statistische Verweilzeitparameter oder auch spezifische Modellparameter herangezogen sein. Damit sollten die wesentlichen Transportprozesse und fluiddynamischen Effekte, die die Verweilzeitverteilung in mikrofluidischen Bauteilen prägen und beeinflussen, im Detail analysiert, verstanden und anhand der eingesetzten Bauteile exemplarisch aufgezeigt werden.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel sollen die wesentlichen Grundlagen und Grundbegriffe der Transportprozesse in mikrofluidischen Strukturen und wichtige Prinzipien der Vermischung in Mikromischern und Mikroreaktoren behandelt werden. Mikrofluidische Vermischungsprozesse haben eine direkte Auswirkung auf die Verweilzeitverteilung, deren Grundbegriffe, Prinzipien und Modellierung anschließend behandelt werden.

2.1 Transportprozesse in mikrofluidischen Kanälen

Der jüngst viel genannte Begriff 'Mikrofluidik' hat sich in den letzten Jahren für die Bezeichnung eines strömungsmechanischen Spezialgebiets etabliert, welches Gegenstand zahlreicher Forschungsarbeiten wurde [22-25]. Er suggeriert den Eindruck, es handle sich um ein gänzlich neues Wissensgebiet, bei dem spezifische, für den Mikromaßstab weitgehend eigene physikalische Phänomene untersucht werden. Mikroeffekte sind jedoch Skalierungseffekte. Die zugrunde liegenden, fundamentalen physikalischen und chemischen Gesetze sind die gleichen wie bei makroskopischen Systemen. Einige Effekte, die aber in makroskopischen Systemen dominante Auswirkungen zeigen, wie z.B. Gravitations- und Trägheitskräfte, verlieren in Mikrokanälen an Bedeutung, während hingegen z.B. Reibungskräfte und Oberflächenspannung signifikant werden. Bereits durch einfache Skalenanalysen kann grob beurteilt werden, welche Phänomene das Verhalten eines fluidischen Systems bestimmen und welche weniger wichtig sind und vernachlässigt werden können.

Im folgenden Kapitel werden die Effekte und Besonderheiten, die aufgrund der Skalierung wesentliche Auswirkungen auf die Transportprozesse in mikrofluidischen Strukturen haben, diskutiert. Dies soll als Basis für das Verständnis und die Interpretation der Verweilzeitverteilungen in mikrofluidischen Bauteilen dienen. Da exakte Modellierungen oder numerische Simulationen der Strömung nicht Gegenstand dieser Arbeit sind, wird dabei auf die Einführung und Beschreibung der fluiddynamischen Grundgleichungen weitgehend verzichtet.

2.1.1 Kontinuumstheorie

Gegenüber Festkörpern, die unter Wirkung von Kräften zwar endlich deformiert werden aber dabei trotzdem identifizierbar bleiben, wird ein Fluid bzw. ein Fluidelement durch Scherkräfte ständig deformiert und aufgrund der geringen Bindungskräfte zwischen den Molekülen letztendlich nicht mehr identifizierbar. Dies wird als 'Strömen' bezeichnet und eine exakte Beschreibung des Strömungsvorgangs ist folglich nur durch die Verfolgung jedes einzelnen Moleküls möglich. Da dies auch mit aktueller Rechnerleistung nicht praktikabel ist, wird die Strömung in der klassischen Strömungsmechanik in guter Näherung als Kontinuum behandelt [26]. Alle beteiligten physikalischen Größen werden kontinuierlich durch den Raum definiert, wobei Eigenschaften wie Viskosität und Dichte als Materialeigenschaften betrachtet werden. Diese Modellvorstellung ist allerdings nur gültig, solange typische Abmessungen und Zeiten im Kontrollvolumen sehr groß gegenüber den Dimensionen sind, die den molekularen Aufbau des Fluids bestimmen [27]. In diesem Fall ist die Anzahl der Moleküle und die damit verbundene Anzahl an Kollisionen im kleinsten Kontrollvolumen so groß, dass eine physikalische Größe hinreichend genau mit einem mittleren Wert angegeben werden kann. Zur Beurteilung der Gültigkeit eines Kontinuums kann die Knudsen-Zahl Kn herangezogen werden. Die Knudsen-Zahl für Gase ist definiert als das Verhältnis der mittleren freien Weglänge der Moleküle λ zu einer charakteristischen Länge L im Strömungssystem.

$$Kn = \frac{\lambda}{L} \quad (2.1)$$

Die Wahl der charakteristischen Dimension L , die für die Berechnung von dimensionslosen Kennzahlen von Mikrostrukturen herangezogen wird, hängt ab von der Bezugslänge, die für molekulare Diffusion maßgeblich ist. Da molekulare Diffusion in axialer Richtung gegenüber der Konvektion bei mikrofluidischen Kanälen meist vernachlässigbar ist, wird der Kanal-Durchmesser $d = 2R$ bzw. der hydraulische Durchmesser d_h verwendet.

Anhand der Knudsen-Zahl werden für Gase verschiedene Strömungsbereiche, bei denen unterschiedliche Modelle verwendet werden müssen, unterschieden [22, 28]:

$Kn < 0,01$	Kontinuumsströmung
$0,01 < Kn < 0,1$	Gleitströmung (slip flow)
$0,1 < Kn < 10$	Übergangsströmung (transition flow)
$10 < Kn$	freie Molekularströmung

In Abb. 2.1 sind die Strömungsbereiche für Gase in Abhängigkeit vom Kanaldurchmesser d und der auf Standardbedingungen normierten Moleküldichte n dargestellt. Zur Erfüllung der Kontinuumsannahme muss also bei einem Mikrokanal der Durchmesser um den Faktor 100 größer sein als die mittlere freie Weglänge. Mit einer typischen Weglänge von $\lambda = 100$ nm ergibt sich unter Standardbedingungen ein notwendiger Durchmesser von $10\text{ }\mu\text{m}$. Im Bereich $Kn > 0,01$ d.h. im dargestellten Fall bei einem Kanaldurchmesser $d > 10\text{ }\mu\text{m}$ können die auf die Kontinuumsannahme basierenden fundamentalen Grundgleichungen (Navier-Stokes-Gleichung, Fick'sches Gesetz, Fourier'sches Gesetz) wie auch beim makroskopischen Prozess angewendet werden. Dies gilt auch für den Bereich der Gleitströmung ($0,01 < Kn < 0,1$), wobei aber die Randbedingungen angepasst werden müssen, da die Annahme einer Relativgeschwindigkeit von 0 an den Kanalwänden keine ausreichend genaue Beschreibung liefert.

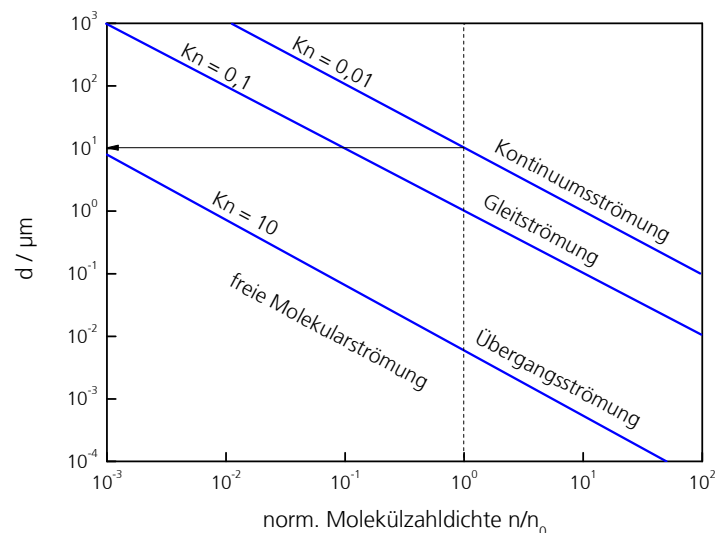


Abb. 2.1: Strömungsbereiche für Gase in Abhängigkeit des Kanaldurchmessers und der normierten Moleküldichte (nach [29])

Die meisten mikrofluidischen Strukturen in mikroverfahrenstechnischen Anlagen und auch die in dieser Arbeit verwendeten Bauteile haben Kanaldurchmesser von ca. $50\text{ }\mu\text{m}$ bis einigen hundert μm . Die Kontinuumsannahme ist damit für Gase meist erfüllt. Bei Flüssigkeiten ist keine etablierte Theorie auf molekularer Basis analog zur kinetischen Gastheorie verfügbar und auch eine einfache Beurteilung des Strömungsbereiches, wie anhand der Knudsen-Zahl von Gasen, ist nicht möglich. Die Zahl an Molekülen einer Flüssigkeit ist im selben Kontrollvolumen um Größenordnungen höher als bei Gasen. Daher sind auch die mittleren freien Weglängen der Moleküle in einer Flüssigkeit deutlich geringer. Die Kontinuumsannahme ist deswegen für Flüssigkeiten in Mikrokanälen immer erfüllt [22].

2.1.2 Strömungsregime

Die wohl wichtigste, das Strömungsregime eines Strömungssystems bestimmende Kennzahl ist die Reynolds-Zahl Re . Sie gibt das Verhältnis von Trägheitskraft und Reibungskraft an und ist daher definiert als

$$Re = \frac{\bar{u} L \rho}{\eta} = \frac{\bar{u} L}{\nu} \quad (2.2)$$

mit einer charakteristischen Strömungsgeschwindigkeit u , einer charakteristischen Längenskala L , der Dichte ρ , der dynamischen Viskosität η und der kinematischen Viskosität ν des Fluids. Für die charakteristische Größe L wird in der Mikrofluidik üblicherweise der Kanaldurchmesser oder der hydraulische Durchmesser d_h gewählt und für u die mittlere Strömungsgeschwindigkeit \bar{u} .

Anhand der Reynolds-Zahl werden zwei grundsätzlich verschiedene Strömungsverhalten unterschieden. Dominiert die Reibungskraft, d.h. die Re -Zahl ist klein, wird die Strömung als laminar bezeichnet. Bei großen Re -Zahlen, wenn die Trägheitskraft deutlich größer ist als die Reibungskraft, handelt es sich um eine turbulente Strömung.

Bei der streng laminaren Strömung bewegt sich jedes Fluidelement mit konstanter Geschwindigkeit auf einer geradlinigen Bahn. Daher herrscht eine wohlgeordnete Strömung nebeneinander angeordneter Schichten. Bei hohen Re -Zahlen im turbulenten Strömungsbereich treten unregelmäßige, zur Hauptströmungsrichtung transversale Geschwindigkeitsschwankungen auf. Der Übergang von laminarer zu turbulenter Strömung erfolgt nicht abrupt sondern in einem Übergangsbereich über mehrere Zwischenzustände. Aus der klassischen Strömungslehre ist der Übergang für eine Strömung in einem geraden Rohr im Bereich $2000 < Re < 4000$ bekannt. Üblicherweise wird aber ein Zahlenwert, die kritische Re -Zahl angegeben, bei der der Übergang eintreten kann. Für eine gerade Rohrströmung mit kreisrundem Querschnitt ist $Re_{krit} \approx 2300$.

Der Übergang zur turbulenten Strömung geschieht aufgrund von in realen Systemen auftretenden Störungen, die Querströmungen anfangen und so den laminaren Zustand destabilisieren können. Deutlich unterhalb von Re_{krit} bei niedrigen Fließgeschwindigkeiten, können Störungen mit geringen Amplituden teilweise komplexe und schwer beschreibbare Strömungsmuster hervorrufen. Diese Instabilitäten haben aber kurze Lebensdauer, werden aufgrund der überwiegenden Reibungskräfte gedämpft und führen daher nicht zu Turbulenz. Bei hohen Fließgeschwindigkeiten oder bei großen Störampplituden können entstehende Wirbel exponentiell anwachsende Instabilitäten modulieren, die letztendlich zu Turbulenz führen können [30-32].

Der Übergangswert Re_{krit} , bei dem Turbulenz auftreten kann, ist abhängig von der Form des Strömungsquerschnittes und wird (bei gleicher Störampplitude) geringfügig niedriger bei kleinem Strömungsquerschnitt. Bei zahlreichen experimentellen Untersuchungen zum Wert der kritischen Re -Zahl in geraden Mikrokanälen wurden in der Literatur sehr unterschiedliche Ergebnisse berichtet. Bei den Untersuchungen wurde meist die Abhängigkeit des Druckabfalls von der Re -Zahl untersucht, die im laminaren Strömungsregime linear ist und beim Übergang zur turbulenten Strömung deutlich ansteigt. Häufig wird der Bereich $1800 < Re_{krit} < 2200$ angegeben, aber einige Autoren berichteten von ermittelten Werten von $Re_{krit} \approx 1500$ [33] oder gar $Re_{krit} < 1000$ [34, 35]. Teilweise wurde sogar der Übergang zu turbulenter Strömung bei einer Re -Zahl im Bereich 200-300 ermittelt. Dies ist ein Re -Zahl-Bereich, der in der chemischen Mikroreaktionstechnik durchaus relevant ist. Dieser Übergang bei sehr niedrigen Re -Zahlen wurde neuen 'Mikro-Effekten' zugeschrieben und die Existenz dieser Effekte wurde sehr kontrovers diskutiert [36, 37].

Im Bezug auf den Übergang zu turbulenter Strömung in Mikrokanälen haben HETSRONI et al. [38] eine Studie veröffentlicht, in der sie viele publizierte Ergebnisse miteinander verglichen haben. Sie sind zu dem Schluss gekommen, dass der Übergang zu turbulenter Strömung in geraden Mikrokanälen (mit $d_h > 5 \mu\text{m}$) im Bereich $1800 < Re_{krit} < 2200$ stattfindet, sich unter Berücksichtigung der kleineren hydraulischen Durchmesser nicht von makroskopischen Strömungsapparaten unterscheidet und theoretisch unter Anwendung der Navier-Stokes Gleichungen vorhergesagt werden kann.

Die Gründe für die zuvor angesprochenen, widersprüchlichen Ergebnisse in der Literatur und die gefundenen Abweichungen von der klassischen Theorie sind vielfältig. Die Annahmen, die für die Berechnung eines theoretischen Wertes herangezogen werden, können beispielsweise von den realen experimentellen Bedingungen abweichen. Der häufigste Grund sind aber experimentelle Ungenauigkeiten aufgrund von Messfehlern, Fertigungstoleranzen oder z.B. den Einsatz von Fluiden mit unklaren physikalischen Eigenschaften.

Die Re -Zahlen in fluidischen Strukturen, die in der Mikroverfahrenstechnik und auch in dieser Arbeit eingesetzt werden, haben typischerweise Werte zwischen 50 und wenigen hundert. Die Strömung in diesen Bauteilen liegt daher grundsätzlich im laminaren Strömungsregime. Dies bedeutet aber nicht, dass die Strömung in mikrofluidischen Strukturen immer wohlgeordnet und streng laminar ist. Es können auch deutlich komplexere Strömungsmuster auftreten. Die bisher in diesem Unterkapitel geführten Betrachtungen beziehen sich auf gerade Rohr- oder Kanalquerschnitte. Die Art und die Wirkung der Störungen, die hier Abweichungen von der Laminarströmung hervorrufen

können, sind noch nicht vollständig verstanden [39]. Bei niedrigen Re -Zahlen bzw. in der Mikrofluidik relevanten Strömungsbereichen sind sie bei geraden Rohrströmungen aber auch zu gering und zu kurzlebig um die integralen Strömungsverhältnisse zu beeinflussen. Anders ist dies beispielsweise bei komplexeren Kanalstrukturen, in denen der laminare Strömungszustand bewusst gestört wird und komplexere Strömungsbilder entstehen. Diese haben deutlichen Einfluss auf die Strömungsverhältnisse und damit auch auf die Verweilzeitverteilung. Die resultierenden konvektiven Vermischungsvorgänge werden deswegen im Kap. 2.1.5 näher erläutert.

Aufgrund der äußeren Reibungskräfte an der Kanalwand und der schwächeren inneren Reibungskräfte bei der laminaren Strömung bildet sich in geraden Mikrokanälen ein parabolisches Geschwindigkeitsprofil aus. Für die Ermittlung des Geschwindigkeitsfelds einer ausgebildeten Strömung kann die stationäre inkompressible Navier-Stokes Gleichung für gerade Kanäle bei vollständig ausgebildetem Strömungsprofil für verschiedene Strömungsquerschnitte gelöst werden. Aufgrund der eingesetzten Strukturierungstechniken sind die Strömungsquerschnitte in Mikrokanälen häufig rechteckig oder nahezu rechteckig. Eine schematische Darstellung eines entsprechenden Strömungskanals mit Koordinatensystem und Dimensionen ist in Abb. 2.2 skizziert.

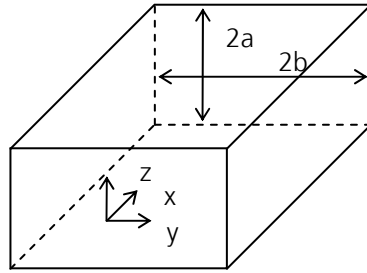


Abb. 2.2: Rechteckiger Strömungskanal mit Koordinatensystem und Dimensionen

Für diesen Strömungskanal mit einer Breite von $2a$ und einer Höhe $2b$ ist auf Basis der Navier-Stokes Gleichung eine analytische Lösung für das Strömungsfeld $u(y,z)$ [40]:

$$u(y,z) = \frac{16a^2}{\mu\pi^3} \left(-\frac{dp}{dx} \right) \sum_{i=1,3,5,\dots}^{\infty} (-1)^{(i-1)/2} \left[1 - \frac{\cosh(i\pi z / 2a)}{\cosh(i\pi b / 2a)} \right] \frac{\cos(i\pi y / 2a)}{i^3} \quad (2.3)$$

Durch Integration von Gl. (2.3) über die Querschnittsfläche ergibt sich für den Volumenstrom Q :

$$Q = \frac{ba^3}{6\mu} \left(-\frac{dp}{dx} \right) \left[1 - \frac{192a}{\pi^5 b} \sum_{i=1,3,5,\dots}^{\infty} \frac{\tanh(i\pi b / 2a)}{i^5} \right] \quad (2.4)$$

Unter Vorgabe eines Volumenstroms kann der Druckgradient ($-dp/dx$) mit Gl. (2.4) berechnet und somit das Strömungsprofil mit Gl. (2.3) ermittelt werden. Das Strömungsprofil für einen Mikrokanal mit $2a = 300 \mu\text{m}$ und $2b = 600 \mu\text{m}$ bei einem Volumenstrom von 1 mL/min ist in Abb. 2.3 dargestellt.

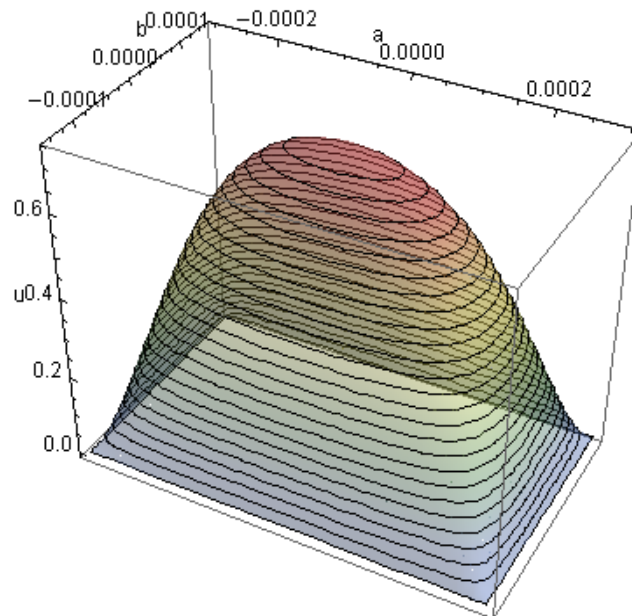


Abb. 2.3: Geschwindigkeitsprofil in einem rechteckigen Strömungskanal mit Breite $b = 600 \mu\text{m}$ und Höhe $h = 300 \mu\text{m}$ bei einem Volumenstrom von 1 mL/min

Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, ist die Geschwindigkeitsverteilung sehr breit. Dies führt dazu, dass dieser Effekt maßgeblich für die longitudinale Dispersion in mikrofluidischen Strömungskanälen zuständig ist und, wie in Kap. 2.1.4 und 2.2.3 beschrieben wird, einen signifikanten Einfluss auf die Verweilzeitverteilung hat.

Das Aspektverhältnis für den dargestellten Fall beträgt $h/b = 1/2$. Deutlich ist erkennbar, dass das Geschwindigkeitsprofil entlang der y-Achse flacher ist als entlang der z-Achse. Der Schnitt entlang der Mitte der z-Achse projiziert auf die x-y-Ebene ist in Abb. 2.4 mit normierter y-Achse für verschiedene Aspektverhältnisse aufgetragen. Bei einem Aspektverhältnis von $h/b = 1$ ist das Geschwindigkeitsprofil nahezu parabolisch. Bei geringeren Aspektverhältnissen wird das Profil deutlich flacher und nähert sich einem kolbenartigen Verhalten an, wobei aber ein starker Geschwindigkeitsgradient an der Kanalwand aufgrund der reibungsbehafteten Fluidbewegung und notwendigen Randbedingung $u_{\text{wand}} = 0$ bestehen bleibt.

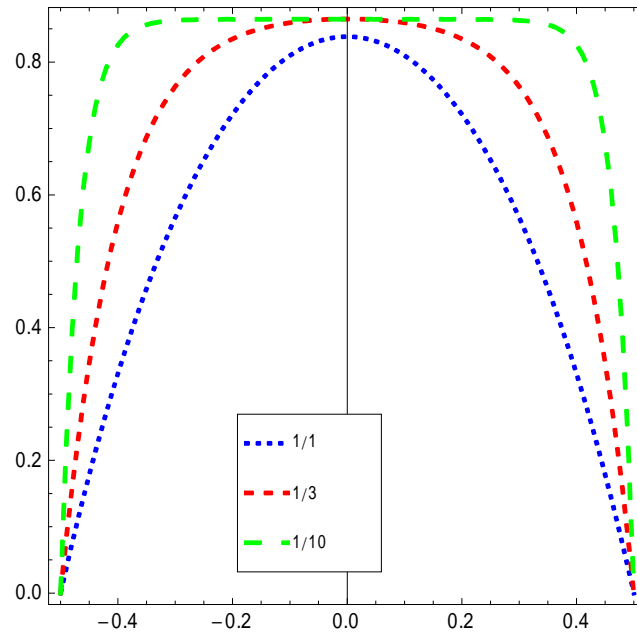


Abb. 2.4: Normierte, auf die x-y-Ebene projizierte Geschwindigkeitsprofile für verschiedene Aspektverhältnisse

2.1.3 Brown'sche Molekülbewegung und Diffusion

Die Entdeckung der fortwährenden, scheinbar zufälligen Bewegung von Partikeln in einer Suspension geht auf den schottischen Botaniker Robert Brown zurück, der Samenkörnchen unter einem Mikroskop beobachtete. Genauere Untersuchungen des Phänomens zeigten, dass dem Prozess in guter Näherung eine Normalverteilung zugrunde liegt und die Varianz zunimmt, je weiter sich ein Teilchen von seinem Ursprungsort entfernt. Diese Beobachtungen waren möglicherweise der Ursprung der Kinetischen Gastheorie, die von MAXWELL aufgestellt wurde und von EINSTEIN aufgegriffen wurde, um die erste mathematische Beschreibung der zugrunde liegenden Normalverteilung herzuleiten. Unter Anwendung des 2. Fick'schen Gesetzes zeigte er, dass die Häufigkeitsverteilung der Verschiebung der Teilchen zu einer beliebigen Zeit der Verteilung von zufälligen Fehlern entspricht [41].

$$F(x,t) = \frac{n}{\sqrt{4\pi D_m}} \frac{e^{-\frac{x^2}{4D_m t}}}{\sqrt{t}} \quad (2.5)$$

Hierbei ist F die Häufigkeitsverteilung in Richtung x , n ist die Anzahl der Stichproben und D_m ist der Diffusionskoeffizient. Mit Hilfe dieser Gleichung zeigte Einstein, dass die mittlere Verschiebung proportional zu der Quadratwurzel der Zeit ist. Aus der Varianz der Verteilung in Gl. (2.5) folgt der mittlere quadratische Abstand:

$$x^2 = 2D_m t \quad (2.6)$$

Diese Beziehung wird sehr häufig in der Mikroreaktionstechnik in der Form

$$t_D = \frac{L^2}{2D_m} \quad (2.7)$$

mit der Diffusionslänge L für die Veranschaulichung der Vermischung in Mikrokanälen verwendet. Die Zeitkonstante der Diffusion t_D ist die Zeit, die notwendig ist, um eine bestimmte Distanz L durch Diffusion zurückzulegen. Aufgrund der quadratischen Abhängigkeit kann die Zeitkonstante t_D durch Verkürzung der Länge L in Gl. (2.7) deutlich verkürzt werden. Im Bezug auf die Mikrofluidik kann die Vermischung durch Verkürzung der Diffusionsstrecke zwischen Fluidströmen entsprechend deutlich verbessert werden.

2.1.4 Taylor-Dispersion

Im folgenden Unterkapitel werden das Zusammenwirken der geordneten laminaren Strömung und der molekularen Diffusion und die dabei entstehenden effektiven Stofftransportprozesse beschrieben.

TAYLOR beschrieb die Verteilung (Dispersion) eines in einer kontinuierlichen Strömung gelösten Stoffes in Kapillaren mit zylindrischem Querschnitt [42]. Die Beschreibung der Verteilung erfolgte dabei in axialer (longitudinaler) und nicht in transversaler Richtung. Diese Betrachtungsweise und die Methoden, derer TAYLOR sich bediente, sind typisch für die Analyse der Verweilzeitverteilung, die in Kap. 2.3.2 näher beschrieben wird. Bereits an dieser Stelle soll aber der Effekt der 'Taylor-Dispersion' als wichtige Charakteristik der Transportprozesse in Mikrostrukturen erläutert werden.

Wird in eine kontinuierliche Strömung innerhalb einer Kapillare eine geringe Probe eines gelösten Analyten (bzw. Tracers) injiziert, tritt im weiteren Strömungsverlauf zwangsläufig eine signifikante Verbreiterung des ursprünglich schmalen Pulses auf. Der Grund dafür ist das in Kap. 2.1.2 beschriebene parabolische Geschwindigkeitsprofil, welches sich aufgrund der laminaren Strömung ausbildet und ein ebenso parabolisches Konzentrationsprofil hervorruft. Diese Verbreiterung wird aber durch einen weiteren überlagerten Effekt limitiert. Aufgrund des Konzentrationsprofils treten Konzentrationsgradienten in radialer und axialer Richtung auf, die zu Diffusionsvorgängen führen. Im langsamer strömenden Bereich der Randregion kann der Analyt über Stromlinien hinweg in Richtung Kapillarmitte diffundieren, während sich der Analyt in der Kapillarmitte, der sich an der Spitze des Pulses befindet, radial nach außen bewegt.

Nach einer endlichen Zeit verschwinden die radialen Konzentrationsgradienten und die Konzentration des Analyten ist an einer bestimmten axialen Position über alle Stromlinien konstant. Ist die Strömungsgeschwindigkeit niedrig genug, um über eine bestimmte Länge L vollständige radiale Diffusion zu erreichen, aber deutlich höher als die axiale Diffusion, kann die Letztere vernachlässigt werden. Die Verteilung des Analyten verhält sich dann wie ein Flüssigkeitspfropfen, der ohne das parabolische Strömungsprofil axial transportiert würde. D.h., das Flüssigkeitssegment wird verbreitert und verdünnt, bleibt aber trotzdem als kompakter Pfropfen bestehen. Die Verteilung des Analyten kann nach TAYLOR für Kapillaren mit rundem Querschnitt mit Hilfe eines effektiven Dispersionskoeffizienten D^* beschrieben werden:

$$D^* = \frac{d^2 \bar{u}^2}{48 D_m} = \frac{d^2 u_0^2}{192 D_m}, \quad \frac{4L}{d} \gg Pe \gg 7 \quad (2.8)$$

d ist der Radius der Kapillare, \bar{u} die mittlere Strömungsgeschwindigkeit, u_0 die maximale Strömungsgeschwindigkeit in der Kapillarmitte und D_m der molekulare Diffusionskoeffizient. Pe ist die Peclet-Zahl und ist definiert als das Verhältnis von konvektivem Stofftransport zu molekularer Diffusion:

$$Pe = \frac{\bar{u} d}{D_m} \quad (2.9)$$

Taylor's Ansatz wurde kurz darauf verfeinert und ein allgemeinerer Ausdruck für einen größeren Pe -Zahl Bereich wurde gefunden:

$$D^* = D_m + \frac{d^2 u_0^2}{192 D_m}, \quad Pe < \frac{4L}{d} \quad (2.10)$$

Der Ausdruck in Gl. (2.10) berücksichtigt sowohl konvektiven Stofftransport als auch radiale und axiale Diffusionsprozesse. Der resultierende effektive Dispersionskoeffizient ist meist um ein Vielfaches größer als der molekulare Diffusionskoeffizient. Die zuvor in Kap. 2.1.3 diskutierten Mischzeiten können dadurch signifikant verkürzt werden.

In der Praxis sind im Allgemeinen die charakteristischen Längen L von Mikromischern oder –reaktoren zu klein und die Strömungsgeschwindigkeiten zu hoch, um allein durch Taylor-Dispersion vollständige radiale Verteilung zu erreichen und somit eine eindimensionale Betrachtungsweise der Konvektions-Diffusionsprozesse zu ermöglichen. Trotzdem ist dieser Effekt wirksam und zeigt auch, wie die unerwünschte axiale Dispersion durch transversale Stofftransportprozesse bzw. Vermischungseffekte über verschieden schnell strömende Bereiche limitiert werden kann.

Die Strömungskanäle in mikrofluidischen Bauteilen, wie sie auch in dieser Arbeit verwendet wurden, haben häufig rechteckige bzw. nahezu rechteckige Querschnittsflächen. Für den effektiven Dispersionskoeffizienten in rechteckigen Kanälen gilt [23]:

$$D^* = D_m + \frac{b^2 \bar{u}^2}{210 D_m} f\left(\frac{h}{b}\right) \quad (2.11)$$

Darin ist b die Breite des Kanals und h die Höhe des Kanals. Der Ausdruck $f(h/b)$ ist eine Funktion, die von der genauen Kanalgeometrie und dem Verhältnis abhängt. Der korrekte funktionale Zusammenhang zwischen f und dem Verhältnis (h/b) ist sehr komplex. DUTTA et al. [10] geben daher einen empirischen Ansatz für die Ermittlung von $f(h/b)$ an, der durch eine Approximation der exakten Lösung mit einem Fehler von 10% erhalten wurde.

$$d^2 f\left(\frac{h}{b}\right) \approx hb \frac{8,5hb}{h^2 + 2,4hb + b^2} \quad (2.12)$$

Wie in Abb. 2.5 zu sehen ist, ist der effektive Dispersionskoeffizient bei kreisrundem Strömungsquerschnitt deutlich höher als der molekulare Diffusionskoeffizient. Noch höhere Werte werden bei rechteckigen Kanälen mit geringen Aspektverhältnissen erreicht.

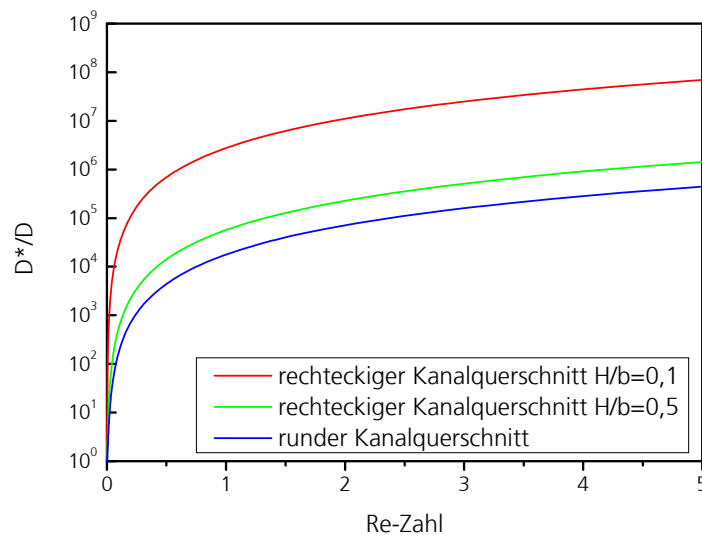


Abb. 2.5: Verhältnis des effektiven Dispersionskoeffizienten zum molekularen Diffusionskoeffizienten, die für kreisrunde und rechteckige Strömungsquerschnitte mit verschiedenen Aspektverhältnissen berechnet wurden

2.1.5 Konvektiver Stofftransport und chaotische Advektion

Wie an dem Beispiel der Taylor-Dispersion ersichtlich ist, können konvektive Vorgänge und dabei auftretende Konzentrationsgradienten erheblich zur Beschleunigung von Stofftransportvorgängen beitragen. Bei einer stationären Strömung in einem geraden Kanal ist dies nicht der Fall und Vermischungsprozesse sind aufgrund der alleinigen Wirkung von molekularer Diffusion sehr langsam und in den meisten praxisrelevanten Fällen nicht ausreichend. Zur Verdeutlichung dieses Sachverhalts kann die Relation einiger charakteristischer Zeiten herangezogen werden.

Die Zeitkonstante der Diffusion t_D Gl. (2.7) bestimmt die Zeit, die notwendig ist, bis alle Moleküle allein aufgrund von Diffusion gleichmäßig über eine Querschnittsfläche verteilt sind und dadurch vollständige Vermischung erreicht ist. Die hydrodynamische Verweilzeit τ eines Fluids in einem Strömungskanal ergibt sich aus der Kanallänge L und der mittleren Strömungsgeschwindigkeit \bar{u} :

$$\tau = \frac{L}{\bar{u}} \quad (2.13)$$

Das Verhältnis der hydrodynamischen Verweilzeit und der Diffusionszeit bezeichnet den Fortschritt der molekularen Diffusion am Ende eines geraden Strömungskanals:

$$\frac{\tau}{t_D} = \frac{D_m}{d_h^2} \frac{L}{\bar{u}} \quad (2.14)$$

Unter Einsatz der Reynolds-Zahl Re , der Schmidt-Zahl Sc und der Peclet-Zahl Pe ergeben sich folgende Beziehungen [3]:

$$\frac{\tau}{t_D} = \frac{L}{d_h^2} \frac{1}{Re} \frac{1}{Sc} = \frac{1}{Pe} \frac{L}{d_h} \quad (2.15)$$

Die Schmidt-Zahl beschreibt dabei das Verhältnis von konvektivem zu diffusivem Stofftransport:

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad (2.16)$$

Ist das Verhältnis zwischen der hydrodynamischen Verweilzeit τ und der Zeitkonstanten der Diffusion t_D größer als eins, wird vollständige radiale Vermischung am Ende des Strömungskanals erreicht. Die Güte der Vermischung ist also umgekehrt proportional zur Reynolds-Zahl Re oder Peclet-Zahl Pe , und eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit führt daher zu einer Verschlechterung der diffusionsbasierten Vermischung. Bei gleich bleibender Kanallänge führt die Verkleinerung des

Kanalquerschnitts zu einer Verbesserung der Vermischung. In Abb. 2.6 ist das Verhältnis τ/t_D für verschiedene Kanalquerschnitte gegen die Reynolds-Zahl aufgetragen. Die Länge des Mikrokanals beträgt dabei konstant 100 mm.

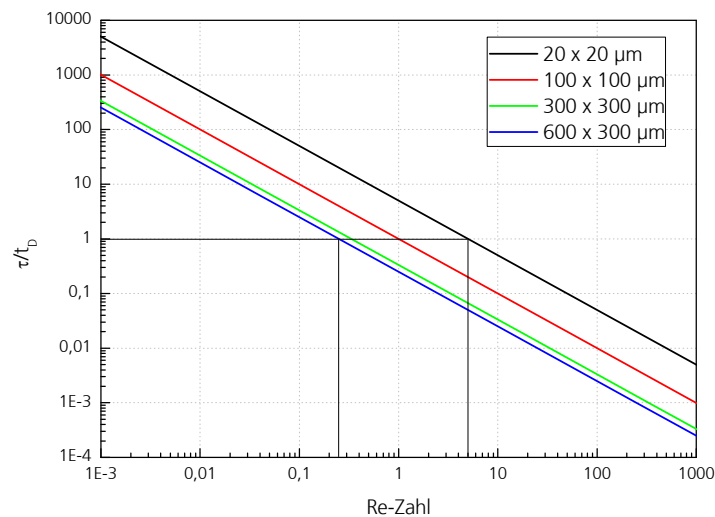


Abb. 2.6: Verhältnis zwischen der mittleren Verweilzeit τ und der Zeitkonstanten der Diffusion t_D für gerade Kanäle mit verschiedenen Kanalquerschnitten bei konstanter Kanallänge $L = 100$ mm

Nur bei sehr niedrigen Re -Zahlen kann bei dieser Kanallänge vollständige radiale Vermischung ($\tau/t_D = 1$) erreicht werden. Beim Kanal mit Querschnitt $600 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$ ist die entsprechende Re -Zahl ca. 0,2. Dies entspricht einem sehr niedrigen und in der Mikroreaktionstechnik kaum relevanten Volumenstrom von ca. $5 \mu\text{L}/\text{min}$. Selbst in einem sehr kleinen Strömungskanal mit einem Querschnitt von $20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$ ist die Re -Zahl, bei der vollständige Vermischung erreicht wird, < 5 .

Eine Verbesserung der Vermischung in Mikrokanälen kann durch Nutzung von konvektiven Vorgängen in mehrdimensionalen Kanalstrukturen erreicht werden. Trotz geringer Re -Zahlen sind die Strömungsgeschwindigkeiten aufgrund von kleinen Querschnitten in Mikrokanälen hoch und Trägheitskräfte gewinnen an Bedeutung. In gebogenen oder gekrümmten Kanälen entstehen in Folge dessen Wirbel und es kommt zu Wirbelablösungen, die zu Sekundärströmungen führen. Dies soll im Folgenden anhand der Strömung in einer 90° -Umlenkung in einem Mikrokanal veranschaulicht werden. Dieser Vorgang wurde von KOCKMANN et. al. [3] für verschiedene Kanalquerschnitte numerisch berechnet. Die Vermischung von zwei fluidischen Komponenten in gleichen Anteilen, die anfangs vollständig segregiert vorliegen, wurde betrachtet. In Abb. 2.7 ist das Ergebnis der Simulation für einen Kanal mit dem Querschnitt $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ dargestellt.

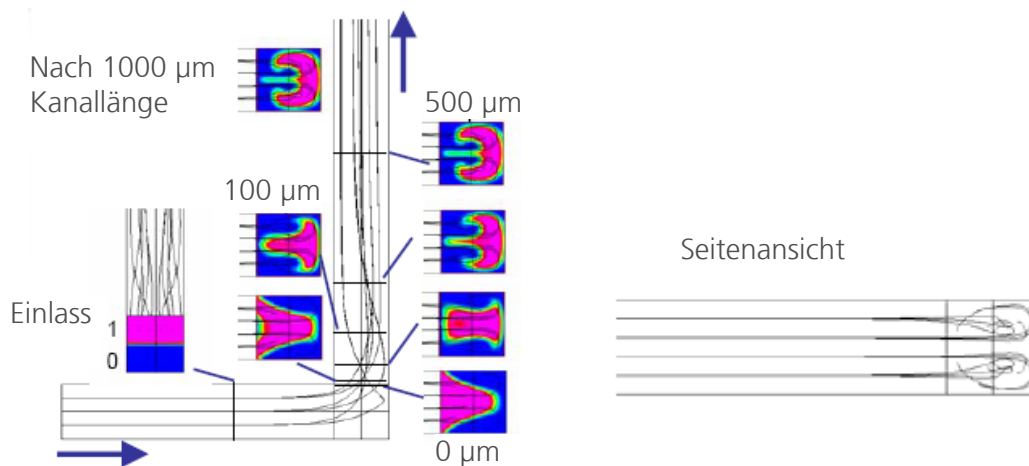


Abb. 2.7: Numerisch berechnete Stromlinien und radiale Konzentrationsprofile in einer 90°-Umlenkung in einem Kanal mit Querschnitt 100 µm x 100 µm, $Re = 99$; (aus [3])

Deutlich ist zu sehen, dass das schnell strömende Fluid in der Kanalmitte an der Umlenkung aufgrund von Zentrifugalkräften gegen die gegenüberliegende Wand gedrückt wird. Wie in der Seitenansicht in Abb. 2.7 zu sehen ist, wird das Fluid abhängig von der ursprünglichen Bahn entweder nach oben oder unten gedrückt und es entstehen unterschiedlich ausgeprägte Wirbel. Bei Betrachtung von zwei nebeneinander fließenden Komponenten ist dieser Vorgang zwangsläufig mit einer Vergrößerung der Grenzfläche und Dehnung von Flüssigkeitslamellen und damit letztendlich intensiverer Vermischung durch Diffusion verbunden. Dies ist anhand der transversalen Konzentrationsprofile zu sehen, die für verschiedene Positionen nach der Umlenkung abgebildet sind. Für die abgebildete Simulation wurde ein zu grobes Gitter für die Strömungsberechnung gewählt. Dies führt zu einem methodisch begründeten, überlagerten Effekt, der 'numerische Diffusion' genannt wird und der dazu führt, dass die Diffusion überschätzt wird. Dies ist an den recht breiten Konzentrationsänderungen an den entstanden Grenzflächen zu erkennen [3]. Trotzdem können die Berechnungen für eine gute Abschätzung der Veränderung der Vermischung verwendet werden. Der Verlauf der Mischgüte, die anhand der radialen Konzentrationsprofile berechnet wird, ist in Abb. 2.8 für Mikrokanäle mit verschiedenen Querschnitten in Abhängigkeit der Re -Zahl dargestellt. Ausgehend von sehr niedrigen Re -Zahlen ($< 0,1$) wird die Vermischung mit steigender Re -Zahl schlechter. In diesem Bereich geschieht die Vermischung aufgrund der geordneten laminaren Strömung nur durch Diffusion und die Zeiten, die dafür zur Verfügung stehen, werden bei steigenden Re -Zahlen kürzer. Dies ist der gleiche Effekt, wie er anhand von Abb. 2.7 diskutiert wurde. Ab $Re \sim 10$ gewinnen die konvektiven Vorgänge an Bedeutung und die Vermischung wird bei steigenden Re -Zahlen im dargestellten Bereich kontinuierlich besser.

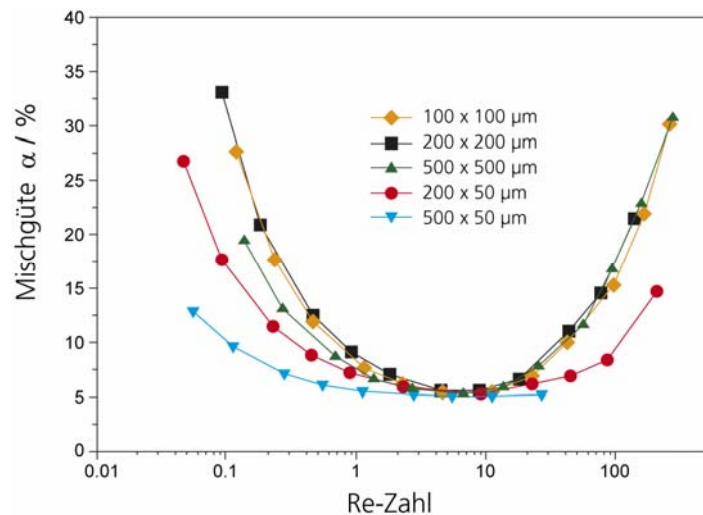


Abb. 2.8: Mischgüte nach einer 90° Umlenkung bei einer Kanallänge von 1 mm und verschiedenen Kanalquerschnitten; (aus [3])

Die verschiedenen quadratischen Kanalquerschnitte zeigen in Abb. 2.8 einen recht ähnlichen Mischgüte-Verlauf. Auffällig ist aber, dass die Wirkung der konvektiven Strömungsvorgänge bei den rechteckigen Kanälen mit geringerem Aspektverhältnis erst bei höheren Re -Zahlen einsetzt. Dies konkurriert mit den bei geringeren Aspektverhältnissen eher positiv wirkenden Effekten, die in Kap. 2.1.2 und 2.1.4 diskutiert wurden.

In dem hier diskutierten Beispiel wurde nur eine Umlenkung betrachtet. Wie aber in Abb. 2.7 zu sehen ist, nimmt die Strömung in einigem Abstand nach der Umlenkung aufgrund der wirkenden Trägheitskräfte wieder einen geordneten laminaren Strömungszustand an. Um dem entgegen zu wirken und die Mischleistung im weiteren Kanalverlauf zu intensivieren, werden in mikrofluidischen Mischstrukturen üblicherweise mehrere solcher Segmente zur Strömungsumlenkung periodisch aneinander gereiht. Zusätzliche Richtungsänderungen aufeinander folgender Umlenkungen unter Änderung der Drehrichtung der Wirbelablösungen können zu sehr komplexen Strömungsbildern führen, bei denen einzelne Flüssigkeitslamellen aufgrund von Sekundärströmungen gedehnt, gebogen und übereinander geschichtet werden. Die Gesamtheit dieser Vorgänge wird häufig mit der 'chaotic advection'-Theorie beschrieben, die maßgeblich von AREF [43] inspiriert wurde. Eine Vielzahl von Mikromischern, mit denen chaotische Strömungszustände in periodischen Umlenkungsstrukturen oder in einfachen Strömungskanälen mit speziell profilierten Kanalwandungen erreicht werden sollen, sind bereits entwickelt worden [44]. Einige dieser Mischer werden in Kapitel 2.2.1 näher beschrieben und werden in dieser Arbeit charakterisiert.

Eine allgemein gültige Aussage darüber, wann ein chaotischer Strömungszustand vorliegt, ist nicht möglich. Dies liegt darin begründet, dass 'Chaos' eher ein beschreibender als ein quantifizierender Begriff ist, für den keine allgemein akzeptierte Definition besteht [44]. In seiner Studie betrachtete AREF Fluidelemente als Teilchen, die so leicht sind, dass sie zwangsläufig der Fluidströmung folgen. Dabei ist die Geschwindigkeit des Partikels gleich der Geschwindigkeit des umgebenden Fluids. Aufgrund dieser Bedingung kann die Advektion des Teilchens mit folgendem Gleichungssystem beschrieben werden, welches nicht vollständig integrabel sein und daher zu chaotischen Lösungen führen kann:

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= u(x, y, z, t) \\ \frac{dy}{dt} &= v(x, y, z, t) \\ \frac{dz}{dt} &= w(x, y, z, t)\end{aligned}\tag{2.17}$$

(x, y, z) ist dabei die Position des Teilchens in kartesischen Koordinaten und (u, v, w) sind die kartesischen Komponenten des Strömungsfelds. Aus Gl. (2.17) folgt, dass bei dreidimensionalen Strömungen und instationären, z.B. periodisch zweidimensionalen Strömungen prinzipiell die Voraussetzungen für das Auftreten von chaotischer Advektion bestehen (aber nicht zwangsläufig dazu führen müssen) [43, 45].

Die Trajektorie eines Teilchens wird durch eine Menge an Punkten beschrieben, die von einem Startpunkt abhängt. Ist die Anzahl der Punkte nach periodisch sich wiederholenden Sequenzen endlich, handelt es sich um einen periodischen Orbit. Wenn Orbits stabil sind, d.h. benachbarte Orbits in der Nähe bleiben, handelt es sich um elliptische Orbits. Demgegenüber werden Orbits, die sich vom periodischen Orbit wegbewegen (wobei sie sich aber auch zeitweise nähern können), hyperbolische Orbits genannt und sind instabil. Als Maß für die Stabilität eines Orbits wird häufig der Lyapunov-Exponent λ_L genannt. Bei elliptischen Orbits ist der $\lambda_L = 0$. Bei hyperbolischen Orbits ist $\lambda_L < 0$ oder $\lambda_L > 0$. Im Bezug auf die Vermischung bedeutet dies, dass die Umgebung um elliptische periodische Orbits nahezu unverändert bleibt und sich nicht mischt, während hyperbolische Orbits Streckung ($\lambda_L > 0$), Stauchung ($\lambda_L < 0$) und Verbiegung von Fluidelementen in ihrer Umgebung hervorrufen. Eine Bedingung für das Auftreten von chaotischer Advektion ist folglich die Bildung von Orbits mit $\lambda_L > 0$ [44].

In den Konzentrationsprofilen in Abb. 2.7 sind im Anschluss an die 90° Umlenkung zwei elliptische Punkte im mittleren Bereich des Kanals erkennbar. Im inneren und äußeren Randbereich sind zwei hyperbolische Punkte (Stauchung und Dehnung) sichtbar. Die Wirkung nach einer einzigen Umlenkung ist aber aufgrund der nachfolgenden

Dämpfung begrenzt und die Grenzfläche ist nur geringfügig größer geworden. Um einen chaotischen Strömungszustand und damit eine weitere Vergrößerung der Grenzfläche zu erreichen, müssen mehrere Umlenkungen hintereinander geschaltet werden. Damit sich die Position der elliptischen Punkte ständig ändert und damit ein dauerhaftes Einfangen einiger Fluidelemente vermieden wird, müssen periodische Richtungsänderungen realisiert werden. Das damit verbundene zeitversetzte Kreuzen von Strömungslinien ist eine weitere Bedingung für die Ausbildung eines chaotischen Strömungszustands [44]. Dieses Prinzip der Mischungsintensivierung wurde bereits in verschiedenen mikrofluidischen Bauteilen realisiert, die in Kap. 2.2.1 näher beschrieben und diskutiert werden.

2.2 Mikroreaktoren und Mikromischer

Mikrofluidische Bauteile zeichnen sich durch fluidische Kanalstrukturen mit charakteristischen Längen im Bereich von zehn bis einigen hundert Mikrometern aus. Die in der Chemie am häufigsten eingesetzten Mikrobauteile sind Mikroreaktoren und Mikromischer. Eine Trennung dieser zwei Typen von Bauteilen ist kaum möglich, da die Prozessschritte des Mischens und Reagierens aufgrund schnell ablaufender Reaktionen im Mikro-Maßstab nicht entkoppelt auftreten. Aus diesem Grund werden Mikroreaktoren in der Praxis zur Verbesserung des Stoffaustauschs meist mit Mischstrukturen ausgestattet. Ebenso werden Mikromischer, die für verschiedenste, z.T. nicht reaktive Mischaufgaben verwendet werden, auch direkt für die Durchführung von Reaktionen eingesetzt. Daher werden die beiden Begriffe 'Mikroreaktor' und 'Mikromischer' in dieser Arbeit sinnverwandt eingesetzt.

Wie im vorangegangenen Kapitel diskutiert wurde, erfolgt die Strömung in Mikrokanälen in der Regel im laminaren Strömungsregime. Bei geraden Mikrokanälen, die keine spezielle Kanalführung bzw. Einbauten zur Verbesserung der konvektiven Vermischung haben, beruht die Vermischung auf molekularer Diffusion. Aus den Beziehungen, die in Kap. 2.1.5 bzgl. der Zeitkonstante der Diffusion t_D abgeleitet wurden, ist ersichtlich, dass bei den in der Mikroreaktionstechnik gängigen Kanalgeometrien und den üblicherweise herrschenden *Re*-Zahlen in den wenigsten Fällen vollständige Vermischung von zwei nebeneinander fließenden Fluiden durch alleinige Wirkung von molekularer Diffusion erreicht werden kann. Dies kann mit einem Zahlenbeispiel verdeutlicht werden. Bei Annahme einer in Wasser gelösten Substanz mit einem Diffusionskoeffizienten in einer typischen Größenordnung von $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ und einem Kanaldurchmesser von $100 \text{ }\mu\text{m}$ liegt der Wert von t_D bei ca. 10 s . Bei einem Kanaldurchmesser von $500 \text{ }\mu\text{m}$, der bei mikroverfahrenstechnischen Anwendungen

durchaus üblich ist, liegt der Wert bereits bei 250 s. Für die Realisierung sehr schneller Mischvorgänge ist dieser Wert offensichtlich zu hoch. Aufgrund der quadratischen Abhängigkeit kann die Zeitkonstante t_D durch Verkürzung der charakteristischen Länge L deutlich verkürzt werden. Bezogen auf die Betrachtung von zwei Fluidströmen, die miteinander vermischt werden sollen, muss die Grenzfläche zwischen den Fluiden signifikant vergrößert werden und gleichzeitig die Diffusionstrecke, wie beispielsweise in Kap. 2.1.5 angesprochen, durch z.B. Streckung und Überschichtung von Fluidlamellen verkürzt werden. Dies wird bei Mikromischern mittlerweile auf verschiedenste Weise realisiert und einige der Prinzipien werden im Folgenden kurz erläutert.

2.2.1 Mischprinzipien bei mikrofluidischen Bauteilen

Grundsätzlich können Mikromischer in zwei Klassen, aktive und passive Mischer, unterteilt werden. Bei aktiven Mixern werden externe Kräfte zur Störung der geordneten laminaren Strömung und damit zur Verbesserung der Vermischung eingesetzt. Die bisher realisierten Techniken sind vielfältig. Für den externen Energieeintrag wird beispielsweise Ultraschall eingesetzt, der über akustische oder piezoelektrische Techniken erzeugt werden kann [46-48]. Andere Methoden nutzen pumpenseitige oder durch externe elektrische oder pneumatische Ventile erzeugte, periodische Änderung der Druckgradienten für eine Verbesserung der Vermischung [49, 50]. Ebenso wurden bereits an makroskopische Rührer erinnernde Systeme entwickelt, die rotierende Scheiben oder Flügelräder beinhalten [51, 52]. Häufig zeigen die aktiven gegenüber den passiven Mikromischern bessere Mischleistung, aber die Herstellung ist meist deutlich aufwändiger. Auch der Aufwand für die zum Betrieb der Mischer üblicherweise notwendigen Peripherie-Geräte und für die Steuerungstechnik steht häufig nicht im Verhältnis zur möglichen Verbesserung der Mischleistung. Aus diesen Gründen nehmen die aktiven Mischer in der Mikroverfahrenstechnik eine untergeordnete Rolle ein und werden auch in dieser Arbeit nicht weiter betrachtet.

Bei passiven Mikromischern, die gegenüber den aktiven Mixern einen deutlich höheren Stellenwert einnehmen, wird die Vermischung üblicherweise allein durch die Geometrie der fluidischen Kanäle verbessert. Durch konvektive Effekte, die in bestimmten Geometrien auftreten, aber auch aufgrund der Fluidführung, die in bestimmten Kanalgeometrien erzwungen wird, werden die zuvor angesprochene Vergrößerung der Grenzfläche und die Verschmälerung von Fluidschichten erreicht. Weil keine elektrischen oder magnetischen Komponenten und damit besondere Materialeigenschaften notwendig sind, ist die Fertigung einfacher und die Materialwahl weniger eingeschränkt.

Die einfachsten passiven Mischer sind T-förmige Mikromischer, bei denen zwei Zuführungskanäle entweder senkrecht oder über eine Y-Struktur aufeinander treffen. Diese Bauteile werden hauptsächlich bei μ TAS (Micro Total Analysis Systems) Komponenten eingesetzt, bei denen niedrige Volumenströme, beispielsweise unter Ausnutzung des elektroosmotischen Flusses, und kleine Kanalgeometrien ($< 100 \mu\text{m}$) zum Einsatz kommen und daher die Vermischung allein durch molekulare Diffusion ausreicht [53, 54]. Aber auch Bauteile, die aufgrund größerer Kanalgeometrien höhere Durchsätze erlauben werden eingesetzt. Einige Studien haben eindrucksvoll gezeigt, dass selbst bei diesen sehr einfachen Strukturen abhängig von der Re -Zahl verschiedene und teilweise sehr komplexe Strömungssituationen auftreten [55-57]. Für eine effektive Vermischung sind hier aber Re -Zahlen im Bereich 400 - 800 notwendig.

2.2.1.1 Parallele Multilamination

Eine häufig verwendete Art von Mikromischern, die auch bei niedrigeren Re -Zahlen eingesetzt werden können, bildet die Gruppe der Multilaminationsmischer. Zusätzlich wird bei diesen Mixern zwischen der parallelen und der seriellen Multilamination unterschieden. Bei der parallelen Multilamination werden dünne Flüssigkeitslamellen, üblicherweise mit Breiten von einigen zehn μm , in einer fluidischen Dosierstruktur am Eingang des Bauteils erzeugt und in einem Kanal zusammengeführt. Das Prinzip der parallelen Multilamination ist in Abb. 2.9 dargestellt.

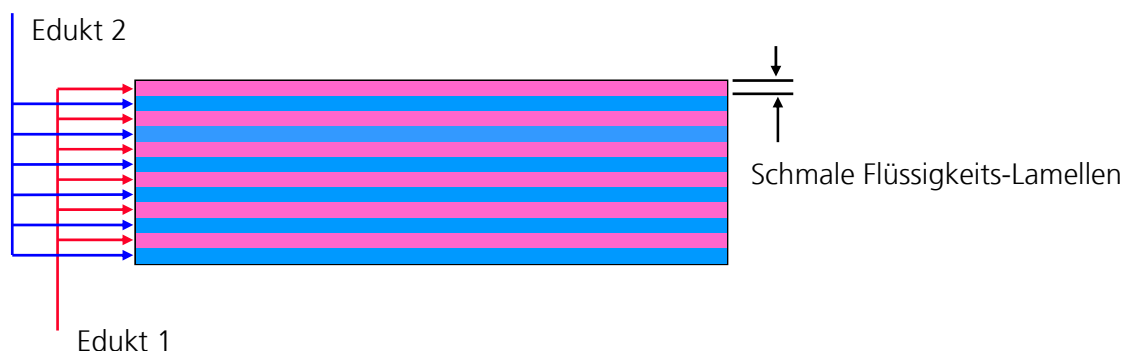


Abb. 2.9: Prinzip der parallelen Multilamination

Die Fließrichtung der zuzuführenden Einzelströme kann im Gleichstrom, Kreuzstrom oder auch Gegenstrom erfolgen. In komplexeren Multilaminationsmischern werden noch weitere Strukturmerkmale wie z.B. eine zusätzliche Strömungsfokussierung integriert, um aufgrund der Verschmälerung die Vermischung zusätzlich zu beschleunigen. Dabei werden die hydrodynamische Fokussierung [58], bei der die Verschmälerung aufgrund von Druckunterschieden erreicht wird, und die geometrische

Fokussierung [59], bei der aufgrund der Kanalgeometrie schmale Lamellen erzwungen werden, unterschieden.

Einige prominente Mikromischer von verschiedenen Herstellern, die auf dem Multilaminationsprinzip basieren, sind in Abb. 2.10 dargestellt. Eine positive Eigenschaft von Mischern mit paralleler Multilaminationsstruktur ist, dass die Mischleistung aufgrund der geometrisch erzwungenen Fluidführung in einem großen Bereich unabhängig von der herrschenden Reynolds-Zahl ist. Für die Erzeugung der dünnen Lamellen sind aber meist sehr kleine Löcher, Spalte oder Kanäle notwendig, die einerseits zu einem hohen Druckabfall führen und andererseits sehr anfällig für Verstopfungen sind. Eine Senkung des Druckabfalls und damit die Ermöglichung von höheren Durchsätzen kann durch Vergrößerung der Struktur in einer Raumrichtung erreicht werden. Die Flüssigkeitslamellen haben dann z.B. die gleiche Breite, sind aber deutlich höher und haben eine größere Grenzfläche. Die Anfälligkeit für Verstopfungen ändert sich dabei aber nicht.

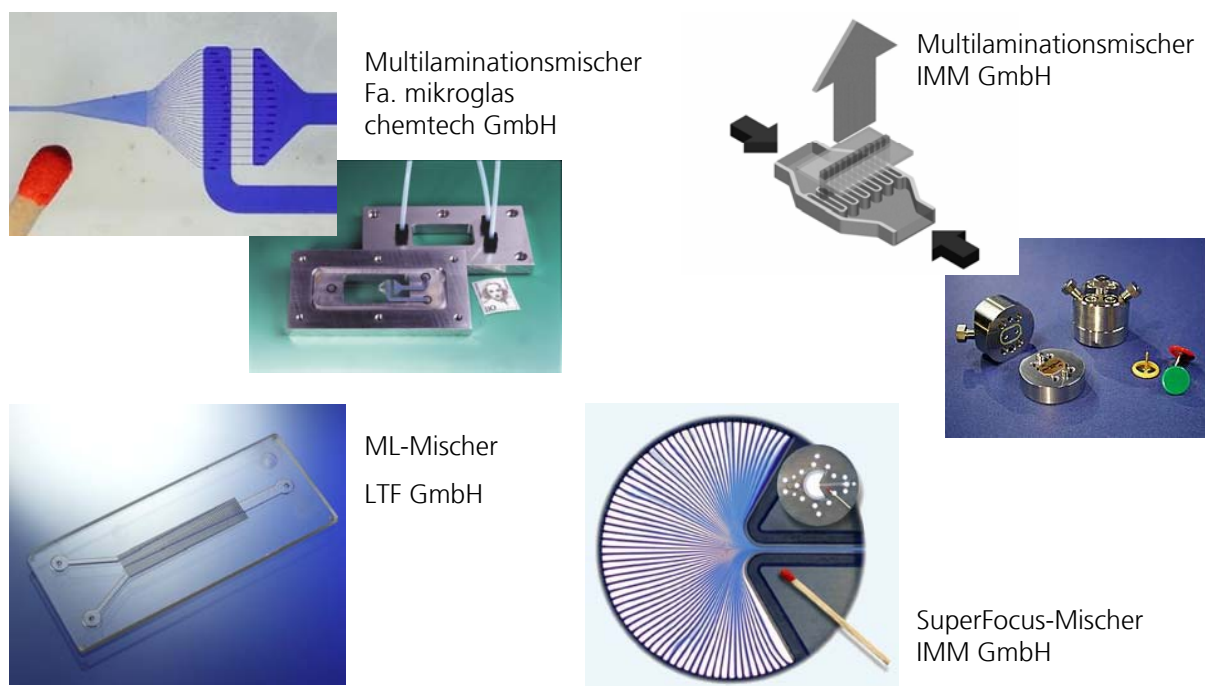


Abb. 2.10: Multilaminationsmischer der Hersteller mikrogas chemtech GmbH, Mainz (links oben), LTF GmbH, Ilmenau (links unten) und IMM GmbH, Mainz (rechts oben und unten)

2.2.1.2 Serielle Multilamination - das Split-and-Recombine Prinzip

Niedrigere Verstopfungsanfälligkeit und geringere Druckabfälle treten bei serieller Multilamination auf. Bei dieser Methode werden die schmalen Flüssigkeitslamellen in mehreren seriellen Mischstufen entlang eines Mischkanals gebildet. Dazu werden so

genannte Split-and-Recombine Strukturen realisiert. Ein Hauptstrom wird dabei in zwei Teilströme geteilt, die im weiteren Verlauf dreidimensional umorganisiert werden. Anschließend werden die zwei Teilströme unter der neuen Anordnung wieder zu einem Hauptstrom zusammengeführt. Dies ist in Abb. 2.11 am Beispiel der Kontaktierung zweier parallel fließender Flüssigkeiten in einer Mischstufe dargestellt [60]. Wie in der idealisierten Skizze zu sehen ist, verdoppelt sich in einer Split-and-Recombine Stufe die Anzahl der Fluidlamellen, zudem vergrößert sich die Grenzfläche zwischen den zwei, hier rot und blau dargestellten, Flüssigkeiten.

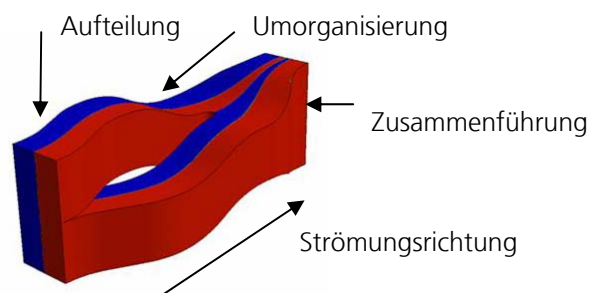


Abb. 2.11: Schematische Darstellung einer Split-and-Recombine-Mischstufe [60]

Beim wiederholten Durchfluss in Reihe befindlicher Mischstufen werden immer mehr und immer schmalere Flüssigkeitslamellen gebildet, und die Grenzfläche zwischen den zwei zu kontaktierenden Flüssigkeiten wird sukzessiv vergrößert. Dieser Vorgang ist der aus der Dynamischen Systemtheorie bekannten 'baker's transformation' ähnlich [44], einem kinematischen Modell für deterministisches Chaos. Dies ist in Abb. 2.12 grafisch an einem Einheitsquadrat dargestellt.

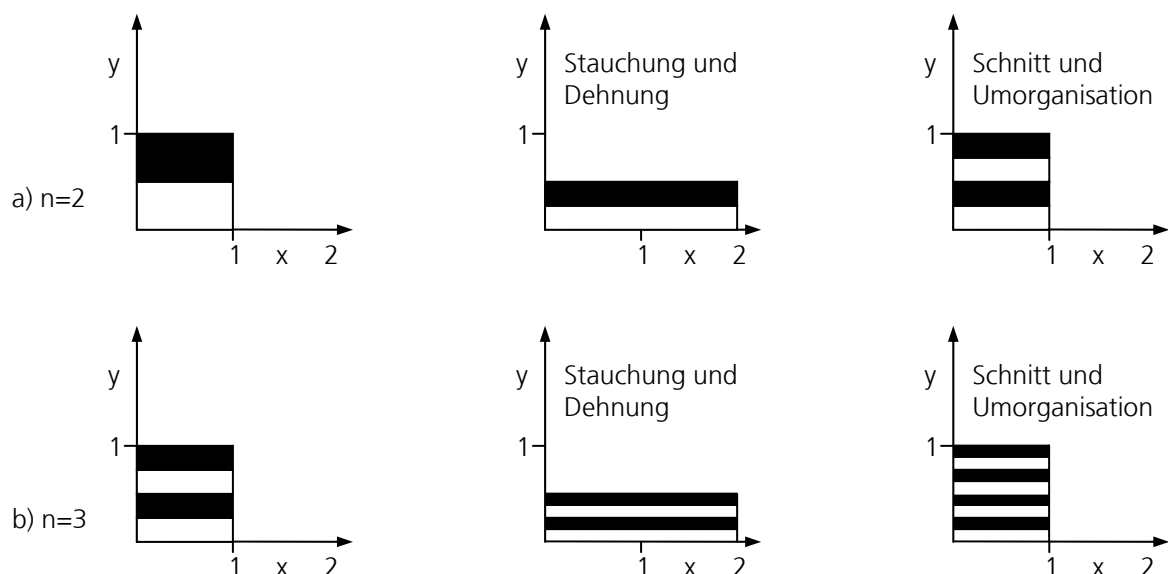


Abb. 2.12: Grafische Darstellung der 'baker's transformation' an einem Einheitsquadrat [44]

In a) ist der erste Iterationsschritt von links nach rechts dargestellt. Die obere Hälfte des Quadrats ist schwarz und die untere ist weiß gefärbt. Das Quadrat wird gestaucht und gedehnt, bei $x=1$ geschnitten und durch Übereinanderschichten neu angeordnet. Die Gesamtfläche bleibt gleich, aber die Anzahl der Schichten wird verdoppelt. Im zweiten Iterationsschritt b) werden durch den gleichen Vorgang acht, also 2^n Schichten gebildet. Bei Betrachtung der Phasengrenzfläche wird deutlich, dass diese ebenfalls exponentiell mit 2^n-1 zunimmt. Die Zunahme und Verschmälerung der Schichten sowie die Zunahme der Grenzfläche sind also direkt von der Anzahl der Iterationsschritte und daher bei Mikromischern von der Anzahl der Split-and-Recombine Mischstufen abhängig. Dieser Vorgang ist in Abb. 2.13 anhand von Mikroskopbildern eines Vermischungsversuchs mit eingefärbtem Wasser und einer farblosen Glycerin-Wasser Lösung dargestellt. Wie bereits ausgeführt wurde, hat die Verschmälerung der Schichten und die vergrößerte Grenzschicht direkt eine Verkürzung der Diffusionszeit und somit eine schnellere Vermischung zur Folge.

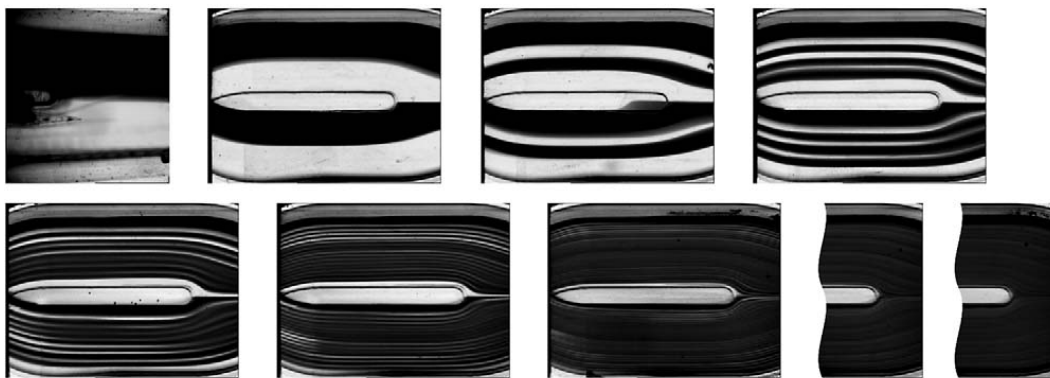


Abb. 2.13: Zunahme und Verschmälerung von Flüssigkeitslamellen in einem Split-and-Recombine-Mischer [60]

Die in Abb. 2.11 und Abb. 2.13 dargestellte Mischstruktur hat im Übergang zwischen Aufteilung, Umorganisation und Zusammenführung einen sehr geschmeidigen Kanalverlauf. Dies führt zu dem dargestellten, geordneten lamellaren Strömungsbild. Häufig weisen Split-and-Recombine Strukturen aber deutlicher ausgeprägte Umlenkungen und Krümmungen auf. An diesen Strukturmerkmalen treten zusätzliche konvektive Effekte auf, die die Vermischung ebenfalls beeinflussen und bei einer weiteren Klasse von Mikromischern, den so genannten chaotischen Mischern, ausgenutzt werden.

2.2.1.3 Chaotische Mischstrukturen

In Kap. 2.1.5 wurden die konvektiven Strömungseffekte, die an einer 90°-Umlenkung in einem Mikrokanal auftreten können, vorgestellt und der Begriff der chaotischen

Advektion wurde eingeführt. Wie dabei deutlich wurde, nimmt das Strömungsbild nach einer einzelnen Umlenkung aufgrund der wirkenden Reibungskräfte recht schnell wieder einen geordneten Zustand an. Um die beschriebenen konvektiven Vorgänge effektiv auszunutzen, ist folglich eine Hintereinanderreihung mehrerer Umlenkungen notwendig. Durch die zusätzliche Realisierung von Richtungsänderungen und ein damit verbundenes zeitversetztes Kreuzen von Strömungslinien können chaotische Strömungszustände erreicht werden. Diese Maßnahmen werden teilweise sehr pragmatisch beim Design von Mikromischern umgesetzt. In einer grundlegenden numerischen Studie von JONES et. al. [61] wurden um 180° gebogene kreisrunde Rohre in unterschiedlicher räumlicher Ausrichtung aneinandergereiht. Die Vermischung wurde mit Hilfe von numerisch berechneten Poincaré-Abbildungen charakterisiert. Bei einer räumlichen Orientierung der Bögen von 90° wurden weitläufigste chaotische Strömungsbereiche ermittelt. Da eine ähnliche Kanalführung in Mikrostrukturen recht einfach realisiert werden kann, wurden kurz darauf auf diesem Prinzip basierende mikrofluidische Bauteile vorgestellt [62-64]. Ein in dieser Form gewundener Mischkanal ist in Abb. 2.14 dargestellt. Er ist aus aufeinander folgenden und die Drehrichtung ändernden 90° -Umlenkungen aufgebaut.

Die Dehnung und Überschichtung von Flüssigkeitslamellen, die aufgrund von chaotischen Strömungszuständen entstehen, und die damit einhergehende Vergrößerung der Grenzfläche zwischen den unterschiedlich gefärbten Flüssigkeiten sind anhand der Vermischungsbilder in Abb. 2.14 deutlich erkennbar.

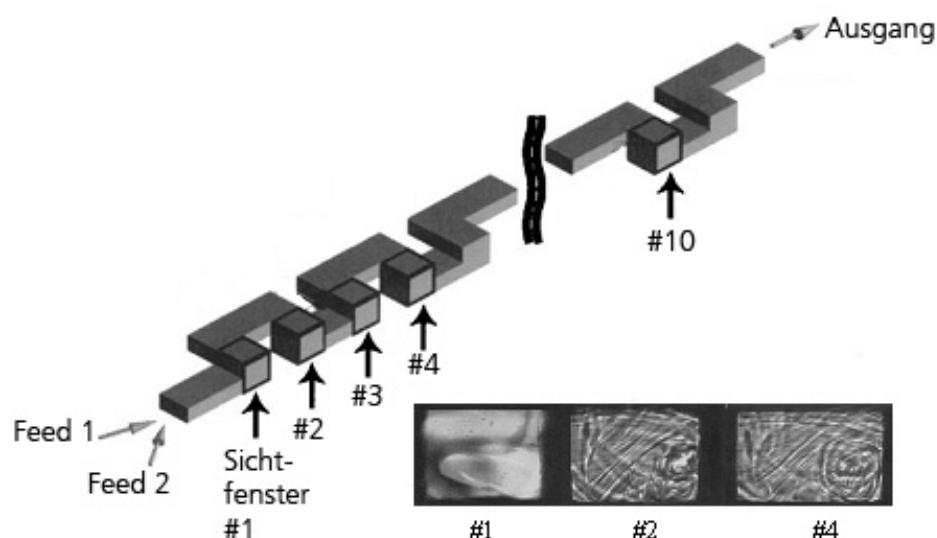


Abb. 2.14: Chaotische Mischstruktur und Visualisierung der Vermischung an verschiedenen Positionen bei $Re = 70$ [62]

Chaotische Strömungszustände können auch in einfacheren Kanalstrukturen erreicht werden, indem die Kanalwände mit strukturierten Profilen versehen werden. Ein prominenter Mikromischer dieser Typs wurde von STROOCK et. al. [65] entwickelt. Wie in Abb. 2.15 zu sehen ist, wurde eine Seite des Mikrokanals mit asymmetrischen Rillen versehen, die in bestimmten Abständen eine geänderte Ausrichtung haben. Aufgrund dieses an Fischgräten erinnernden Erscheinungsbilds wird dieses Bauteil 'Herringbone'-Mischer genannt.

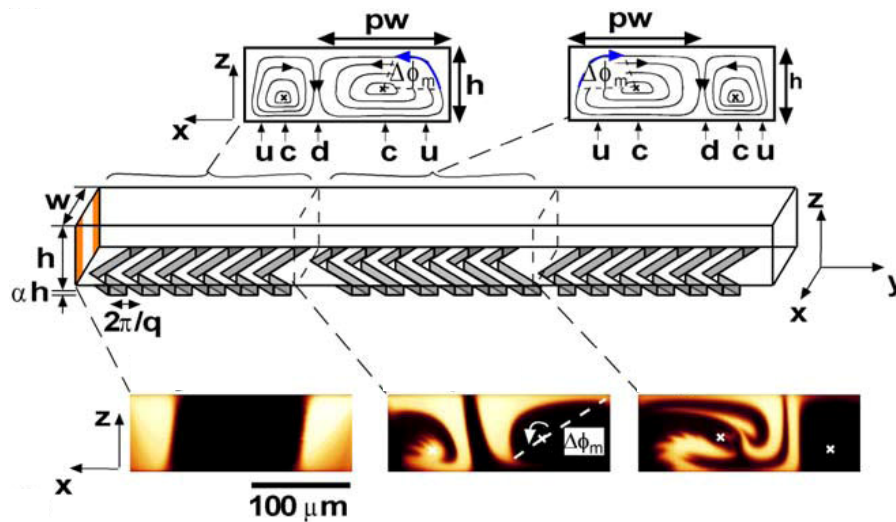


Abb. 2.15: Herringbone-Mischstruktur und Visualisierung der Vermischung an verschiedenen Positionen [65]

Aufgrund des strukturierten Bodens werden bei laminarer Strömung im Kanal Sekundärströmungen induziert. Es entstehen zwei gegenläufige Wirbel, die aufgrund der Asymmetrie der Rillen unterschiedlich ausgeprägt sind. Da sich die geometrische Ausrichtung der Rillen wiederholt ändert, ändert sich auch die Position der Zentren der Wirbel (elliptische Punkte). Dadurch werden keine Fluidelemente in den Wirbel-Zentren dauerhaft gefangen. Auch bei den in Abb. 2.15 gezeigten Bildern sind Streckung und Verschmälerung von Fluidschichten, die letztendlich eine bessere Vermischung aufgrund von verkürzten Diffusionszeiten bewirken, gut erkennbar.

Die in den Unterkapiteln 2.2.1.1 bis 2.2.1.3 vorgestellten Mischprinzipien und Mischstrukturen sind nur einige grundlegende Beispiele, die für diese Arbeit relevant sind. Eine Vielzahl weiterer mikrofluidischer Bauteile, bei denen die bisher diskutierten Prinzipien auf unterschiedlichste Weise konstruktiv umgesetzt wurden, sind inzwischen entwickelt worden [66]. Die in dieser Arbeit eingesetzten mikrofluidischen Bauteile werden in Kap. 3.1 im Detail vorgestellt.

2.2.2 Charakterisierung der Vermischung

In den vorangegangenen Kapiteln wurde der Begriff 'Vermischung' schon mehrfach, wenn auch in mitunter unterschiedlichem Zusammenhang verwendet. Dieser alltäglich erscheinende Begriff ist deutlich komplexer, als es zuerst scheint, hat viele Definitionen, löst unterschiedliche Assoziationen aus und lässt sich auf verschiedenen Größenskalen betrachten. Beispielweise schreibt NAUMANN [67], dass das Wort 'Vermischung' auch "in der chemischen Technik ebenso viele Bedeutungen hat wie Fachleute, die sich damit beschäftigen".

In der chemischen und biologischen Mikroreaktionstechnik sind die Auslegung, Fertigung und Charakterisierung von Mischern ebenfalls sehr intensiv bearbeitete Gebiete. In den letzten Jahren sind hunderte verschiedener Mikromischer und –reaktoren, die häufig auf den zuvor diskutierten mikrofluidischen Mischstrukturen basieren, präsentiert worden und noch immer wird eine große Anzahl von Arbeiten in der Fachliteratur veröffentlicht. Einige der Gründe dafür werden schon beim Betrachten der zuvor gezeigten Mischer (vergl. Kap. 2.2.1) deutlich. Unterschiedliche Materialien und noch zahlreichere Fertigungsmethoden können bei der Herstellung von mikrofluidischen Bauteilen und insbesondere von kostengünstigen Prototypen verwendet werden. Dies, gekoppelt mit den in vergleichsweise hohem Maße determinierten Gesetzmäßigkeiten im laminaren Strömungsbereich und substanziell nutzbaren fluidischen Effekten im Mikromaßstab, ermöglicht äußerst kreative Realisierungen unterschiedlichster Mischstrukturen.

Ebenfalls vielfältig sind die Methoden, mit denen die Vermischung in mikrostrukturierten Bauteilen entweder auf experimentellem oder theoretischem Wege charakterisiert wird. Wie im Folgenden verdeutlicht werden soll, ist ein Grund hierfür, dass bisher keine Methode verfügbar ist und wahrscheinlich auch in Zukunft nicht gefunden werden kann, mit der sämtliche Mischvorgänge vollständig charakterisiert werden können.

Die einfachste eingesetzte Methode der Mischcharakterisierung ist die Kontaktierung zweier anfangs vollständig segregierter Fluidströme, von denen einer angefärbt wird [59, 60]. Dies wird üblicherweise mit einem Mikroskop und angeschlossener Foto-, Video- oder Hochgeschwindigkeitskamera verfolgt. Statt der einfachen Färbung werden auch sehr schnelle organische Reaktionen oder Säure-Base-Reaktionen verfolgt, die mit einer spontanen Farbänderung verbunden sind. Einige Beispiele für die Visualisierung wurden bereits bei der Vorstellung verschiedener Mischprinzipien in Kap. 2.2.1 gezeigt. Die Homogenität der Mischung wird üblicherweise statistisch analysiert, beispielsweise über die Relation der Standardabweichung zu einem Maximal- bzw. Mittelwert der Standardabweichung eines Systems. Eine häufig angewendete Maßzahl ist dabei die

Intensität der Segregation I_s nach DANCKWERTS [68] in einer Querschnittsfläche A des Auswertebereichs:

$$I_s = \frac{\sigma^2}{\sigma_0^2} \quad (2.18)$$

mit

$$\sigma^2 = \frac{1}{A} \int_A (c_i - \bar{c}_i)^2 dA \quad \text{und} \quad \sigma_0^2 = \bar{c}_i (c_{i,max} - \bar{c}_i) \quad (2.19)$$

Dabei ist σ^2 die Standardabweichung, \bar{c}_i der Mittelwert und $c_{i,max}$ der Maximalwert der Konzentration c_i .

Komplexere, auf chemischen Reaktionen basierende Methoden der Mischcharakterisierung werden unter Einsatz von Mischungssensitiven Kompetitivreaktionen, beispielsweise kompetitiven Neben- und Folgereaktionen, durchgeführt [69]. Dabei handelt es sich bei der ersten Reaktion um eine sehr schnelle Reaktion, deren Fortschritt lediglich vom Grad der Vermischung der Reaktionspartner kontrolliert wird. Die zweite Folge- oder parallele Reaktion ist deutlich, meist um Größenordnungen, langsamer und wird daher von der Reaktionskinetik kontrolliert. Aufgrund dieser kompetitiven Situation kann das Ausmaß an ablaufender zweiter Reaktion als Maß für die Vermischung dienen. Verschiedene Reaktionssysteme sind hauptsächlich aus der Mischcharakterisierung von Batch-Systemen bekannt und einige wurden bereits für die Beurteilung der Vermischung in kontinuierlichen Mikroreaktionssystemen angewendet [70]. Die Konzentrationen der entstandenen Reaktionsprodukte werden üblicherweise photometrisch bestimmt.

Weitere, experimentell deutlich aufwändigere Charakterisierungsmethoden sind die laserinduzierten Messtechniken. Mit μ -PIV (micro-particle image velocimetry) und μ -LIF (micro-laser induced fluorescence) können Geschwindigkeits- bzw. Konzentrationsfelder analysiert werden, wodurch, insbesondere durch die Kombination beider Techniken, indirekt Rückschlüsse auf die Vermischung gezogen werden [71]. Für μ -PIV-Messungen werden der Versuchslösung fluoreszenzmarkierte Partikel zugegeben, die der Strömung näherungsweise trägheitslos folgen. Die Partikel werden an zwei bekannten, kurz aufeinander folgenden Zeitpunkten belichtet und mit einem Fluoreszenzmikroskop betrachtet. Durch Anwendung eines Kreuzkorrelations- Algorithmus kann der Partikelversatz und daraus ein Strömungsfeld ermittelt werden. Für μ -LIF-Messungen wird ein Fluoreszenzfarbstoff in der Versuchslösung gelöst und lokal zur Fluoreszenz angeregt. Bei Anwendung eines konfokalen Mikroskops kann ein Volumen Zeile für

Zeile abgetastet werden und so ein dreidimensionales Konzentrationsfeld ermittelt werden.

Mit den bislang angesprochenen Methoden wird die Vermischung hauptsächlich lokal, beispielsweise in einer Kanal-Querschnittsfläche visualisiert bzw. durch lokale Kontaktierung ausgewertet. Daher bieten diese Methoden wichtige Informationen zur örtlichen Mikro- bzw. Mesovermischung. Mischvorgänge in axialer Richtung und damit die zeitlichen Abläufe der Vermischungsprozesse bei kontinuierlichen Prozessen können so aber nicht erfasst werden. Einzelne Fluidelemente in einem Strömungssystem haben eine Eigenschaft, die sinnvoll zur Charakterisierung der Vermischung, insbesondere in axialer Richtung, herangezogen werden kann. Diese Eigenschaft ist das 'Alter' bzw. die Verweilzeit einzelner Teilchen im Strömungssystem [67]. Statistisch kann anhand dieser Eigenschaft einzelner Teilchen die Altersverteilung bzw. die Verweilzeitverteilung des Strömungssystems ausgewertet werden. Dies bietet die Möglichkeit der Analyse des integralen Strömungsverhaltens und liefert nützliche Informationen über den Mischungszustand eines Strömungssystems.

2.2.3 Bedeutung der Verweilzeitcharakterisierung für mikrofluidische Bauteile

Bei der Durchführung von chemischen Reaktionen in Mikroreaktoren und Mikromischern hat die Verweilzeit und die Verweilzeitverteilung aufgrund der zugrunde liegenden Reaktionskinetik primär signifikante Auswirkung auf den Ablauf der Reaktion. Der Umsatz und die Selektivität bei komplexeren Systemen mit Folge- oder Parallelreaktionen werden stark beeinflusst. Prinzipiell werden schmale Verweilzeitverteilungen angestrebt, um gleichbleibend hohe Umsätze aber beispielsweise auch selektive Synthesen von Zwischenprodukten zu erzielen.

Die Analyse der Verweilzeitverteilung liefert zudem Informationen über die Strömungsverhältnisse in einem kontinuierlichen Strömungsapparat. Strömungsanomalien, wie z.B. Totzonen oder Kurzschlussströme, sind recht einfach identifizierbar. Zudem können auch komplexere Charakteristiken bezüglich des Strömungsregimes und der Vermischung auf einfache Weise untersucht und modelliert werden. Trotz beträchtlicher Fortschritte auf dem Gebiet der Strömungssimulation und –modellierung ist eine exakte Beschreibung der Strömung sehr aufwändig oder gar nicht möglich. Aufgrund der integralen Beschreibung der Strömungsverhältnisse bei der Verweilzeitcharakterisierung wird eine detaillierte fluidmechanische Analyse umgangen. Im Bezug auf die Vermischung werden aufgrund der Betrachtungsweise primär Informationen über das Mischen in axialer Richtung erhalten. Informationen bezüglich der Vermischung in

transversaler Richtung werden nicht unmittelbar erhalten. Vermischungsvorgänge in axialer und transversaler Richtung treten aber häufig gekoppelt auf. Bei Kenntnis einiger fundamentaler Eigenschaften des betrachteten Strömungssystems können Verweilzeitverteilungen daher auch zur Vermischung wertvolle Informationen liefern.

In mikrofluidischen Strukturen sind die *Re*-Zahlen im Allgemeinen niedrig und es bildet sich aufgrund der überwiegenden Reibungskräfte, wie in Kap. 2.1.2 erläutert wurde, ein (im Extremfall parabolisches) Geschwindigkeitsprofil aus. Folglich wird ein gelöster Stoff unterschiedlich schnell transportiert. Zwei Volumenelemente, die sich auf verschiedenen Stromlinien befinden, entfernen sich mit einer linearen Zeitabhängigkeit voneinander und könnten somit nicht mehr miteinander vermischt werden. Bei der Strömung in einem geraden Kanal verhindert nur die molekulare Diffusion in transversaler Richtung, dass sich die gebildeten Konzentrationsgradienten und der Abstand der Volumenelemente unendlich erhöhen. Wie bereits zuvor diskutiert wurde, ist der Diffusionsprozess zu langsam. Nur zusätzliche transversale Transportprozesse können, wie in Kap. 2.1.4 bei der Diskussion der Taylor-Dispersion deutlich wurde, die Verstärkung der Konzentrationsgradienten effektiv einschränken. Wie aus den in Kap. 2.2.1 gezeigten Mischprinzipien bei Mikromischern deutlich wird, sind insbesondere bei den Split-and-Recombine und chaotischen Mischern Querbewegungen notwendig, um die Vermischung durch Dehnung und Überschichtung von Fluidelementen zu erreichen. Einzelne Volumenelemente bewegen sich dadurch über verschiedene Bereiche der Querschnittsfläche und erfahren dabei verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten. Zuvor in der Kanalmitte schnell fließendes Fluid wird abgebremst und zuvor an der Kanalwand langsam fließendes Fluid wird beschleunigt. Die resultierende Angleichung der Strömungsgeschwindigkeiten verhindert die Verbreiterung und fördert die Symmetrie der Verweilzeitverteilung. Bei Kenntnis der Kanalgeometrie und der angestrebten Mischwirkung können aus den direkt gewonnenen Daten zur axialen Vermischung auch indirekt Informationen zur transversalen Vermischung abgeleitet werden.

2.3 Verweilzeitverteilung

Im Folgenden sollen nur einige wesentliche Grundlagen und Grundbegriffe der Verweilzeitcharakterisierung behandelt werden. Umfangreiche Übersichten zur Verweilzeittheorie können beispielsweise in [72, 73] gefunden werden.

2.3.1 Verteilungsfunktionen und deren Kenngrößen

Die Verweilzeit ist die Aufenthaltsdauer eines Fluidelements in einem Reaktor oder einem anderen Strömungsapparat. Bei einem kontinuierlich betriebenen Apparat haben verschiedene Fluidelemente sehr unterschiedliche Fließwege, unterschiedliche Geschwindigkeiten und daher eine eigene Verweilzeit. Die Analyse der Verweilzeiten resultiert daher in einem Verweilzeitspektrum.

Die Verweilzeitdichtefunktion $E(t)$ beschreibt die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Volumenelement, welches zum Zeitpunkt $t = 0$ in den Strömungsapparat gelangt ist, diesen nach der Zeit t wieder verlässt:

$$E(t) = \frac{\dot{n}}{n_0} = \frac{\dot{V}c(t)}{\int_0^{\infty} \dot{V}c(t) dt} \quad (2.20)$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass nach unendlicher Betrachtung sämtliche Volumenelemente wieder aus dem Apparat austreten, ist gleich eins. Daher ist die Verweilzeitverteilung eine normierte Größe:

$$\int_0^{\infty} E(t) dt = 1 \quad (2.21)$$

Die Verweilzeitsummenfunktion $F(t)$ beschreibt den Anteil der Volumenelemente, welche eine kürzere Verweilzeit als t hatten:

$$F(t) = \frac{c(t)}{c_0} \quad (2.22)$$

Die Verwendung der Summenfunktion ist ebenso gebräuchlich wie die Verwendung der Verweilzeitdichtefunktion. Wie später gezeigt wird, hängt es von der Durchführung der Verweilzeit-Charakterisierungsexperimente ab, welche Funktion direkt aus den Messdaten berechnet werden kann. Wurde eine Funktion experimentell bestimmt, kann die andere Funktion daraus jederzeit berechnet werden, da die Verweilzeitsummenfunktion $F(t)$ das Integral der Verweilzeitdichtefunktion $E(t)$ ist:

$$F(t) = \int_0^t E(t) dt. \quad (2.23)$$

Wie bei Verteilungsfunktionen üblicher Zufallsvariablen sind die Momente einer Verweilzeitverteilung nützliche Kenngrößen. Insbesondere zum Vergleich verschiedener

Verteilungen ist die Kenntnis beispielsweise der Lage und Streuung hilfreich. Für die gewöhnlichen Momente μ_n gilt

$$\mu_n = \int_0^{\infty} t^n E(t) dt \quad (2.24)$$

mit $n = 0, 1, 2, \dots$. Aufgrund der Bedingung $F(\infty) = 1$ ist das nullte Moment gleich eins. Das erste Moment ist der Mittelwert der Verweilzeitverteilung \bar{t} ; es beschreibt die Lage der Verteilung und wird üblicherweise als mittlere Verweilzeit bezeichnet. Höhere gewöhnliche Momente können ebenfalls nach Gl. (2.24) berechnet werden, sind aber von geringerer praktischer Bedeutung. Gebräuchlich sind die zentralen Momente bezüglich des Mittelwerts, die sich mit

$$\mu'_n = \int_0^{\infty} (t - \bar{t})^n E(t) dt \quad (2.25)$$

berechnen lassen. Das zweite zentrale Moment $\mu'_2 = \sigma_t^2$ ist die mittlere quadrierte Abweichung und ist daher ein Maß für die Streuung. Das dritte zentrale Moment $\mu'_3 = S_t$ ist die Schiefe der Verteilung.

Die Analyse der Momente von Verweilzeitverteilungen ist insbesondere hilfreich bei normierten Verteilungen mit $\mu_1 = 1$. In diesem Fall können Strömungsapparate mit unterschiedlichem Hold-up, unterschiedlichem Durchsatz und daher unterschiedlicher mittlerer Verweilzeit \bar{t} verglichen werden. Dazu wird die dimensionslose Zeit

$$\theta = \frac{t}{\tau} \quad (2.26)$$

eingeführt, die auf die hydrodynamische Verweilzeit

$$\tau = \frac{V}{\dot{V}} \quad (2.27)$$

bezogen wird. Eine normierte Verteilung kann dann ermittelt werden mit

$$E(\theta) = \bar{t} E(\bar{t}) \quad (2.28)$$

Für die Normierung der gewöhnlichen Momente gilt dann

$$(\mu_n)_\theta = \frac{(\mu_n)_t}{\bar{t}^n} \quad (2.29)$$

und für die zentralen Momente mit $\mu_1 = 1$, beispielsweise für die dimensionslose Varianz, gilt

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} (\theta - 1)^2 E(\theta) d\theta = \frac{\sigma_t^2}{(\bar{t})^2}. \quad (2.30)$$

Mit den hier genannten Verteilungsfunktionen und statistischen Momenten können Verweilzeitverteilungen hinreichend charakterisiert werden. Sie werden im weiteren Verlauf der Arbeit verwendet und zum Vergleich verschiedener Mikroreaktoren und Mikromischer herangezogen.

2.3.2 Experimentelle Bestimmung der Verweilzeitverteilung

Experimentell wird die Verweilzeitverteilung eines Reaktors oder eines anderen Strömungsapparates hauptsächlich mit der so genannten Input-Response-Technik bestimmt. Dabei wird am Reaktor-Eingang ein Stimulus-Signal aufgegeben und am Reaktor-Ausgang die Änderung dieses Signals, die so genannte Antwort, verfolgt. Als Input-Signale werden Impulse, Sprünge, periodisch sich ändernde oder zufällige Signale eingesetzt, die durch Zugabe eines leicht detektierbaren Spurstoffes, dem so genannten Tracer, realisiert werden. Am häufigsten, wie auch in dieser Arbeit, werden Impuls- und Sprungsignale eingesetzt und im Folgenden kurz erläutert.

Bei einem Sprungversuch wird die Konzentration des Tracers zum Zeitpunkt $t = 0$ sprunghaft geändert und stetig zugeführt. Die im Verlauf des Versuchs gemessene Konzentration $c(t)$ wird gemäß Gl. (2.22) auf die konstante Eingangskonzentration c_0 bezogen. Die auf diese Weise erhaltene Antwortkurve ist folglich dimensionslos und entspricht der Verweilzeitsummenkurve. Durch Substitution von Gl. (2.23) in Gl. (2.24) kann dann die mittlere Verweilzeit \bar{t} durch numerische Integration berechnet werden. Bei diskreten äquidistanten Messpunkten lässt sich vereinfacht folgender Ausdruck verwenden:

$$\bar{t} \approx \sum_i (1 - F_i) \Delta t_i \quad (2.31)$$

Analog können auch die zentralen Momente näherungsweise berechnet werden. Beispielsweise die Varianz mit

$$\sigma^2 \approx \sum_i (1 - F_i) \left(t_i - \frac{\bar{t}}{2} \right) \Delta t_i \quad (2.32)$$

Bei einem Impulsversuch wird eine geringe Menge des Tracers in nur einem Puls sehr schnell zugegeben. Damit soll eine Dirac'sche Deltafunktion simuliert werden, die aber experimentell nicht erreicht werden kann. Um der Deltafunktion aber möglichst nahe zu kommen, sollte die Zugabezeit im Vergleich zur mittleren Verweilzeit möglichst kurz

sein. Ein häufig genannter Richtwert ist $\Delta t \leq 0,01 \tau$. Der zeitliche Verlauf der Tracerkonzentration am Reaktor-Ausgang kann direkt zur Berechnung der Verweilzeitverteilungsfunktion $E(t)$ verwendet werden. Aus Gl. (2.20) ergibt sich bei diskreten Messwerten folgende Näherungslösung:

$$E(t) \approx \frac{c_i}{\sum_i c_i \Delta t} \quad (2.33)$$

In Abb. 2.16 sind die Konzentrationsverläufe der angesprochenen Markierungsmethoden dargestellt.

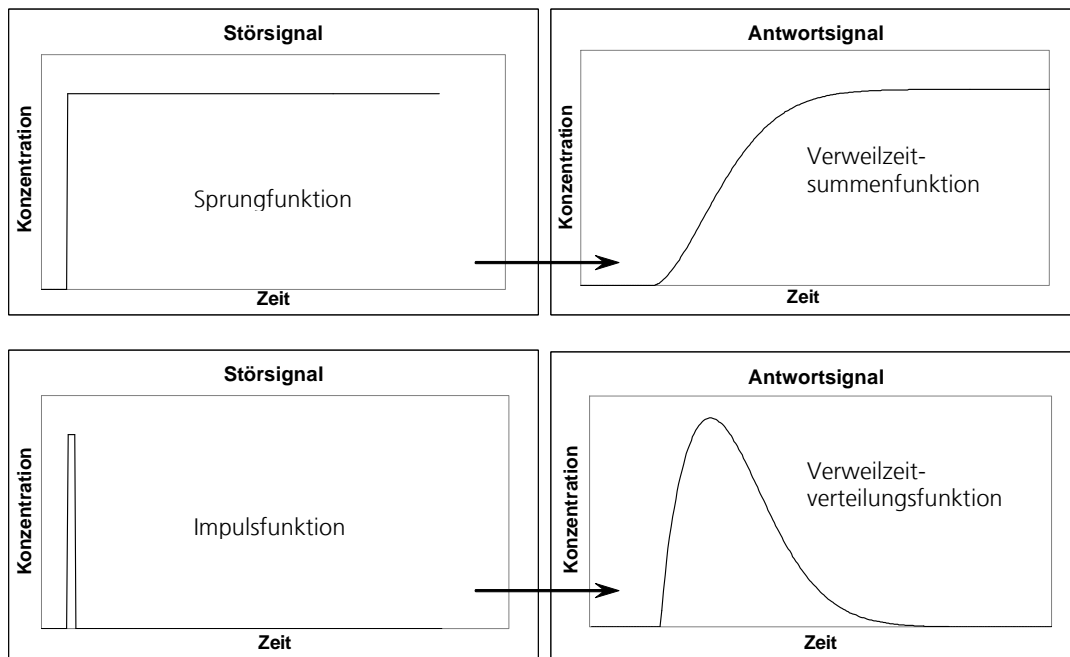


Abb. 2.16: Konzentrations-/Zeitverläufe der angewendeten Markierungsmethoden

Aus Gl. (2.24) und Gl. (2.33) lässt sich für diskrete Messpunkte ein vereinfachter Ausdruck für die mittlere Verweilzeit bei einem Impulsversuch ableiten

$$\bar{t} \approx \frac{\sum_i t_i c_i \Delta t}{\sum_i c_i \Delta t} \quad (2.34)$$

und ebenso mit Gl. (2.29) für die Varianz und analog für zentrale Momente höherer Ordnung:

$$\sigma^2 \approx \frac{\sum_i t_i^2 c_i \Delta t}{\sum_i c_i \Delta t} - \bar{t}^2. \quad (2.35)$$

Der für die Messungen bei mikrofluidischen Bauteilen einzusetzende Tracer darf keinen Einfluss auf die fluiddynamischen Vorgänge in der Mikrostruktur haben. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Tracers und der Versuchslösung, beispielsweise Dichte und Viskosität, müssen so weit wie möglich übereinstimmen. Der Tracer sollte inert und in geringen Konzentrationen nachweisbar sein. Außerdem darf der Tracer keine Affinität zu der im Reaktor benetzten Oberfläche haben. Aufgrund des großen Oberfläche/Volumen-Verhältnisses in Mikroreaktoren können Wechselwirkungen zwischen dem Tracer und dem Reaktormaterial einen großen Fehler herbeiführen. Diese experimentellen Aspekte bei der Auswahl und dem Einsatz des Tracers wurden im Rahmen der Methodenentwicklung, die in Kap. 4.1.1 beschrieben wird, sorgfältig untersucht und berücksichtigt.

Die Input-Response-Methode ist eine dynamische Messmethode, die aber idealerweise ohne Störung des stationären Strömungszustands erfolgen sollte. Zudem ist es bei der Störsignalaufgabe generell nicht möglich, ideale Signale zu realisieren. Bei makroskopischen Strömungsapparaten sind diese Abweichungen vom Idealverhalten meist unvermeidbare Störungen und während der Aufgabe häufig vernachlässigbar klein. Daher können die oben genannten Beziehungen direkt für die Ermittlung der Verweilzeitverteilungen verwendet werden. Im Mikro-Maßstab können die Abweichungen der Störsignale vom Idealverhalten dominierend werden und die gemessene Verweilzeitverteilung maßgeblich beeinträchtigen. Zudem ist es, wie in Kap. 3.2.1 und 4.1.4 zu sehen sein wird, nicht möglich, die Störsignale direkt am Reaktor-Eingang aufzugeben. Im Hinblick auf einen Impulsversuch bedeutet das, dass der aufgegebene Puls beim Eintritt in den betrachteten Reaktor aufgrund der genannten Einflüsse bereits eine gewisse Verbreiterung erfährt. Dies kann modellhaft mit einer Reihenschaltung zweier Strömungsapparate, die jeweils eine eigene Verweilzeitverteilung besitzen, beschrieben werden. Dies ist schematisch in Abb. 2.17 dargestellt. Wie in der Abbildung zu sehen ist, tragen die einzelnen Verteilungen $E_1(t)$ und $E_2(t)$ der zwei Apparate zu einer gesamten Verteilung $E_3(t)$ am Ende der Kaskade bei. Sind die zwei Verteilungen $E_1(t)$ und $E_2(t)$ bekannt, kann $E_3(t)$ berechnet werden. Dies soll im Folgenden kurz veranschaulicht werden.

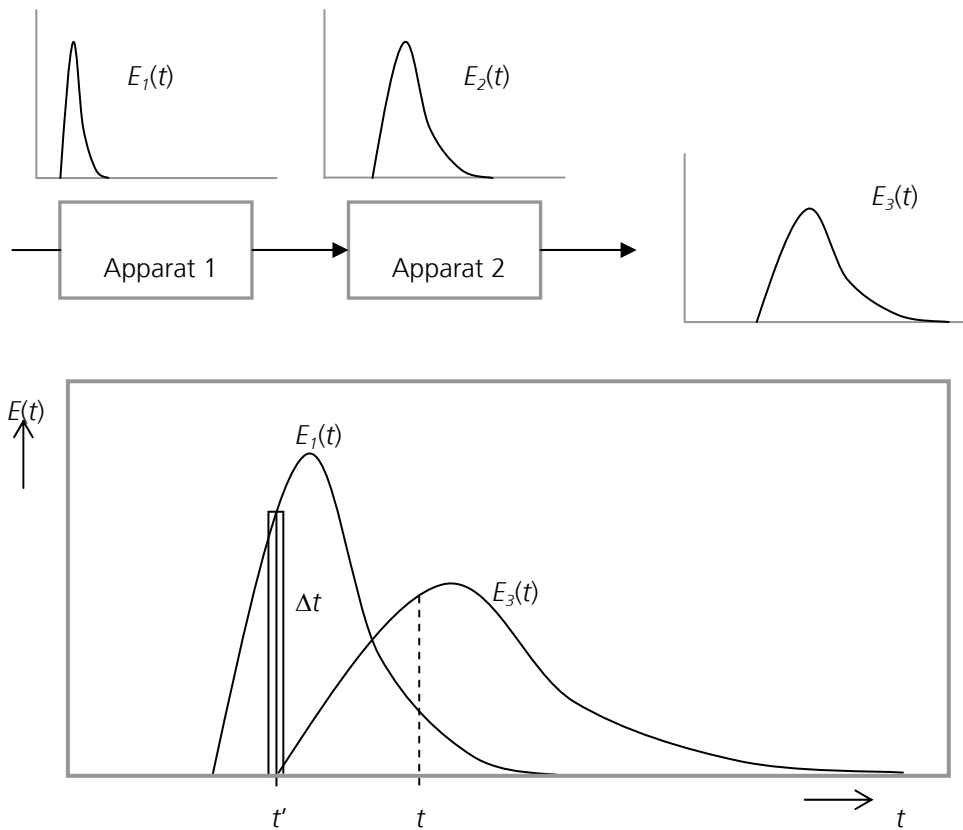


Abb. 2.17: Modellhafte Darstellung der Reihenschaltung von zwei Strömungsapparaten zur Verdeutlichung der Verarbeitung von nicht-idealen Eingangssignalen

Verschiedene Anteile eines Volumenelements, welche zum Zeitpunkt $t = 0$ in den ersten Apparat gelangen, werden ihn in Fraktionen entsprechend der Verteilung $E_1(t)$ wieder verlassen. $E_1(t')\Delta t'$ wird daher die Fraktion des ursprünglichen Volumenelements sein, welche den ersten Apparat zum Zeitpunkt $t = t'$ verlässt und in den zweiten Apparat gelangt. Diese Fraktion kann erneut als ein Volumenelement betrachtet werden, welches in den zweiten Apparat gelangt und dort der Verteilung $E_2(t)$ unterliegt. Die Fraktionen dieses Volumenelements, die wiederum den zweiten Apparat zum Zeitpunkt t verlassen werden, können durch $E_2(t-t')\Delta t$ beschrieben werden. Bezogen auf das erste Volumenelement, welches zum Zeitpunkt $t = 0$ in die Kaskade gelangt ist, kann diese Fraktion beschrieben werden mit $E_1(t')\Delta t' E_2(t-t')\Delta t$.

Nicht nur die Elemente, die zum Zeitpunkt $t = t'$ in den zweiten Apparat gelangt sind, werden zum gesamten aus dem zweiten Apparat austretenden Strom beitragen, sondern alle Fraktionen von $t' = 0$ bis $t' = t$. Daher ist $E_3(t)$ gegeben durch

$$E_3(t)\Delta t = \sum_{t'=0}^t E_1(t')\Delta t' E_2(t-t')\Delta t \quad (2.36)$$

oder in Integralform:

$$E_3(t) = \int_0^t E_1(t') E_2(t - t') dt' \quad (2.37)$$

Gl. (2.37) ist das bekannte und in der Systemtheorie häufig verwendete Faltungsintegral. Es besagt, dass das Faltungsprodukt $E_3(t)$ berechnet werden kann, wenn die zwei Glieder $E_1(t)$ und $E_2(t)$ bekannt sind. Bei der experimentellen Ermittlung der Verweilzeitverteilung ist dies aber nicht der Fall. Üblicherweise kann die gesamte Systemantwort $E_3(t)$ und manchmal auch das nichtideale Eingangssignal $E_1(t)$ messtechnisch erfasst werden. $E_2(t)$, häufig als Übertragungsfunktion bezeichnet, ist nicht bekannt und muss, da sie die eigentlich zu ermittelnde Verweilzeitverteilung des betrachteten Apparats bzw. Reaktors ist, über eine Entfaltung berechnet werden. Die Entfaltung ist im mathematischen Sinn ein schlecht gestelltes inverses Problem und kann nicht exakt berechnet werden. Aus der Systemtheorie, der digitalen Bildverarbeitung sowie der Spektroskopie sind aber verschiedene Methoden bekannt, die für die Ermittlung von Näherungslösungen für die Übertragungsfunktion herangezogen werden können. Die Implementierung und Testung einiger dieser Methoden für die Ermittlung der Verweilzeitverteilung mikrofluidischer Bauteile war ein wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit und wird in Kap. 4.2 ausführlich besprochen.

2.4 Modellierung der Verweilzeitverteilung

Einige der Methoden für die Entfaltung der in dieser Arbeit erhaltenen Messsignale, die im Rahmen der Methodenentwicklung in Kap. 4.2 diskutiert werden, erfordern eine modellhafte Beschreibung der Verweilzeitverteilung und eine Kurvenanpassung an experimentell ermittelte Verweilzeitkurven. D.h., um überhaupt ein Ergebnis bzw. eine Verweilzeitverteilung der betrachteten Bauteile zu erhalten, ist die Annahme eines Modells notwendig. Im besten Fall beschreibt das gewählte Modell die wahren physikalischen und fluiddynamischen Vorgänge genau. Dies ist aber nur bei sehr wenigen idealisierten Reaktortypen der Fall. Die exakten fluiddynamischen Vorgänge in technisch eingesetzten Strömungsapparaten sind üblicherweise zu komplex, um sie mit einfachen analytischen Ausdrücken zu beschreiben. Aus diesem Grund wird versucht, die integralen Strömungsverhältnisse mit einfachen Ersatzmodellen hinreichend genau zu beschreiben. Dabei werden häufig die Wirkungen verschiedener bzw. mehrerer physikalischer Effekte in möglichst wenigen Modellparametern kombiniert. Diese Modelle haben daher einen ausgeprägten empirischen Charakter. Im Folgenden werden

einige Modelle vorgestellt, die für die Anwendung bei mikrofluidischen Bauteilen einsetzbar sind und in dieser Arbeit verwendet wurden.

2.4.1 Dispersionsmodell

Das eindimensionale Dispersionsmodell (engl.: Axially Dispersed Plug Flow Model) stellt eine starke Vereinfachung der allgemeinen Konvektions-Diffusions-Gleichung dar und ist die einfachste mathematische Beschreibung eines Strömungssystems, bei der Konvektion und Diffusion berücksichtigt werden. Die zugehörige Differentialgleichung lautet:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \bar{u} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.38)$$

Der Term $\partial C / \partial t$ gibt die zeitliche Abhängigkeit an und der Term $\bar{u}(\partial C / \partial x)$ entspricht dem konvektiven Fluss in axialer (longitudinaler) Richtung. Die Fließgeschwindigkeit \bar{u} ist konstant, hat also keine radiale Abhängigkeit. Diese beiden Terme entsprechen daher einer instationären Kolbenströmung in einem Strömungskanal oder Strömungsrohr. Der Term $D_{ax}(\partial^2 C / \partial^2 t)$ berücksichtigt diffusive Mechanismen und erweitert daher den konvektiven Stofftransport um den zusätzlichen diffusiven Stofftransport. Wie in Gl. (2.38) zu sehen ist, wird der Diffusionskoeffizient durch einen axialen Vermischungskoeffizienten D_{ax} ersetzt, der die gleiche Dimension hat wie ein molekularer Diffusionskoeffizient. Bei kleinen Werten für D_{ax} stellt dieses Modell eine sehr gute Beschreibung für turbulent durchströmte Strömungsrohre aber auch gepackte Kolonnen dar. Diese Systeme haben flache Strömungsprofile und die Abweichungen, die durch die Turbulenz und Wirbelbildung hervorgerufen werden, können mit D_{ax} beschrieben werden.

Die Anwendung des Dispersionsmodells für turbulent durchströmte Strömungsapparate ist aus Gl. (2.38) leicht ersichtlich. Die große Bedeutung, die dieses Modell in der chemischen Verfahrenstechnik erlangt hat, liegt darin begründet, dass verschiedene Vermischungsprozesse und andere Transportvorgänge, die zu einer Abweichung von einer Kolbenströmung führen, mit Hilfe des axialen Dispersionskoeffizienten erfasst werden können. So kann dieses Modell unter Umständen auch zur Beschreibung von laminaren Strömungssystemen eingesetzt werden. Bei der Betrachtung einiger asymptotischer Fälle haben TAYLOR [42] und ARIS [74] gezeigt, dass das eindimensionale Dispersionsmodell das gleiche Ergebnis liefern kann wie die allgemeine Konvektions-Diffusionsgleichung bei Annahme eines dreidimensionalen Strömungsprofils und dreidimensionaler Diffusion. Die Auswirkung des Strömungsprofils, das bei niedrigen Re-Zahlen auftritt, auf die Verbreiterung der Verweilzeitverteilung und die

Auswirkung der molekularen Diffusion werden in dem axialen Dispersionskoeffizienten D_{ax} kombiniert.

Die Kombination solch ausgeprägter physikalischer Effekte in einem einzigen eindimensionalen Modellparameter stellt offensichtlich eine sehr starke Vereinfachung dar. Die Anwendung des Modells bei der Analyse eines in dieser Form von der Modellvorstellung abweichenden Systems hat daher stark empirischen Charakter. Eine detaillierte Analyse der einzelnen Vorgänge ist nicht mehr möglich. Wie aber bereits erwähnt wurde, ist das Ziel bei der Analyse der Verweilzeitverteilung die Beschreibung des integralen Strömungsverhaltens und nicht die exakte Modellierung einzelner fluiddynamischer Effekte. Aus diesem Grund ist eine solche Vereinfachung allgemein akzeptiert, wenn dadurch eine mathematische Beschreibung des Gesamtvorgangs möglich ist.

Die Anwendung des eindimensionalen Dispersionsmodells bei laminaren Strömungssystemen ist aber nur unter bestimmten Voraussetzungen möglich. Primär erzeugt ein parabolisches Strömungsprofil eine sehr asymmetrische Verteilung des Tracers, die nicht mit dem Dispersionsmodell beschrieben werden kann. Wie aber bereits in Kap. 2.1.4 diskutiert wurde, sind den konvektiven Vorgängen diffusive, auch transversal wirkende Vorgänge überlagert, die aufgrund des Auftretens starker Konzentrationsgradienten beschleunigt sind. Nach einer endlichen Zeit, wenn vollständige radiale Vermischung erreicht ist, verschwinden diese Konzentrationsgradienten. Dann kann die gesamte Verbreiterung des Tracer-Pulses mit einer eindimensionalen Betrachtungsweise hinreichend genau beschrieben werden. Dies ist beispielsweise bei einem kreisrunden geraden Kanal erst erreicht, wenn folgende Bedingung für die Betrachtungsweise von TAYLOR und ARIS erfüllt ist [75, 76]:

$$\frac{4L}{r} \gg 6,9 \text{ bzw. } \tau > 0,69 \quad (2.39)$$

Darin ist L die Länge und r der Radius des Strömungskanals. τ ist eine normierte Zeit, die anhand

$$\tau = \frac{4tD_m}{d_h^2} \quad (2.40)$$

entdimensioniert wird. Darin ist $d_h = 4A/U$ der hydraulische Durchmesser mit der Querschnittsfläche A und dem benetzten Umfang U . Die Bedingung in Gl. (2.39) ist aufgrund der Kanalgeometrien bei Mikroreaktoren und der angewendeten Strömungsgeschwindigkeiten selten erfüllt, lediglich bei sehr geringen Volumenströmen oder sehr langen Kanälen. Zur Verdeutlichung ist in Abb. 2.18 in Abhängigkeit der

Peclet-Zahl (Gl. (2.9)) und der dimensionslosen Zeit τ nach [75, 77] und [78] der Bereich dargestellt, in welchem das eindimensionale Dispersionsmodell angewendet werden kann. Genau genommen bezieht sich die Darstellung auf Strömungssysteme mit kreisrundem Querschnitt ohne zusätzliche Einbauten. Wie in Kap. 3.1 zu sehen sein wird, haben die in dieser Arbeit verwendeten Bauteile alle (nahezu) rechteckige Kanalquerschnitte und zudem komplexe passive Mischstrukturen. Trotzdem wurden exemplarisch für erste Abschätzungen bzw. zur Verdeutlichung der Sachverhalte die Strömungsbereiche eingezeichnet, die in der vorliegenden Arbeit mit den verwendeten Bauteilen untersucht wurden. Diese sind in Abb. 2.18 als rote Linien dargestellt. Es ist zu erkennen, dass bezüglich der Peclet-Zahlen und der Werte der dimensionslosen Zeit nur bei langen Zeiten die Taylor-Aris-Region beschriftet wird. Hauptsächlich finden die Untersuchungen in einem Übergangsbereich statt. Im Gegensatz zur sehr allgemeinen Lösung im Taylor-Aris-Bereich sind in diesem Übergangsbereich nur numerische [77, 79] und einige analytische Lösungen [80] der Konvektions-Diffusionsgleichung für sehr kleine Bereiche und einfache (kreisrunde) und gerade Kanäle möglich. Aufgrund des kleinen Geltungsbereichs bzw. der nicht geschlossenen Form ist die Verwendung dieser Lösungen für die Modellierung der Verweilzeitverteilung nicht praktikabel.

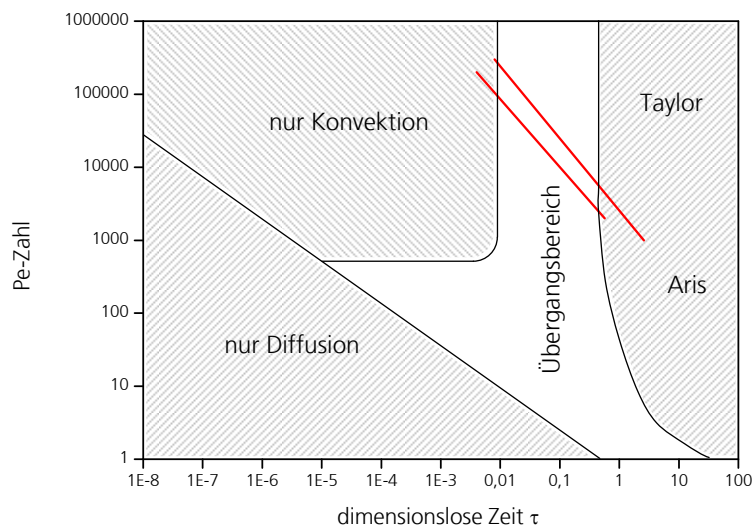


Abb. 2.18: Übersicht der Strömungsbereiche, in denen unterschiedliche auf die Konvektions-Diffusionsgleichung basierende Modelle eingesetzt werden können. Exemplarisch sind Bereiche rot eingezeichnet, die mit zwei mikrofluidischen Bauteilen in dieser Arbeit untersucht wurden.

Aufgrund der in Kap. 2.2.1 beschriebenen statischen Mischprinzipien, die bei mikrofluidischen Bauteilen realisiert werden und auch in dieser Arbeit Anwendung finden, wird vollständige radiale Vermischung aber schneller erzielt als im Falle eines leeren Kanals. Dies führt dazu, dass die Approximation des Dispersionsmodells abhängig von der Mischleistung der Mischstruktur bereits bei kürzeren dimensionslosen Zeiten τ

möglich sein kann. Aus diesem Grund weist die zufriedenstellende Approximation des eindimensionalen Dispersionsmodells bei einer Verweilzeitcharakterisierung von mikrofluidischen Strukturen auf eine effektive bzw. vollständige radiale Vermischung hin.

In dimensionsloser Form kann das eindimensionale Modell formuliert werden als:

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} = \frac{1}{Pe_{ax}} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.41)$$

Darin ist Pe_{ax} die axiale Peclet-Zahl

$$Pe_{ax} = \frac{\bar{u}L}{D_{ax}}, \quad (2.42)$$

die das Verhältnis von Konvektion zu Diffusion repräsentiert und der einzige Anpassungsparameter dieses Modells ist. Wie in Gl. (2.42) zu sehen ist, ist der molekulare Diffusionskoeffizient durch den axialen Dispersionskoeffizienten ersetzt worden, der sämtliche Vorgänge beschreiben soll, die eine Abweichung von einer Kolbenströmung verursachen. Unter der Annahme der Randbedingungen für ein beidseitig offenes Strömungssystem existiert eine analytische Lösung für Gl. (2.41) [72]:

$$E(t) = \sqrt{\frac{Pe_{ax}}{4\pi t \bar{t}}} \exp\left[\frac{-Pe_{ax}}{4t/\bar{t}} \left(1 - \frac{t}{\bar{t}}\right)^2\right] \quad (2.43)$$

Darin ist \bar{t} die mittlere Verweilzeit, die mit V/\dot{V} berechnet werden kann. Da aber das exakte Volumen von mikrofluidischen Bauteilen selten mit hinreichend guter Genauigkeit angegeben bzw. nur unter signifikantem Aufwand bestimmt werden kann, wird dieser Parameter bei den hier durchgeführten Experimenten ebenfalls als Anpassungsparameter eingesetzt. Dies bietet zusätzlich mehr Flexibilität bei der Modellanpassung. In Abb. 2.19 sind Verweilzeitverteilungen für das eindimensionale Diffusionsmodell bei Peclet-Zahlen im Bereich $Pe_{ax} = 3 - 40$ dargestellt. Die mittlere Verweilzeit \bar{t} beträgt bei allen Verteilungen 20 s. Bei niedrigen Pe_{ax} -Zahlen ist die Abweichung von der Kolbenströmung sehr groß und dies äußert sich in sehr breiten Verteilungen. Diese sind zudem noch leicht asymmetrisch, weil hier noch Einlauffeffekte zum Tragen kommen. Bei höheren Pe -Zahlen ist die Verteilung sehr symmetrisch und hat die Form einer Gauß'schen Verteilung. Geht Pe_{ax} gegen unendlich, nähert sich die Verteilung der des idealen Strömungsrohres mit Kolbenströmung an.

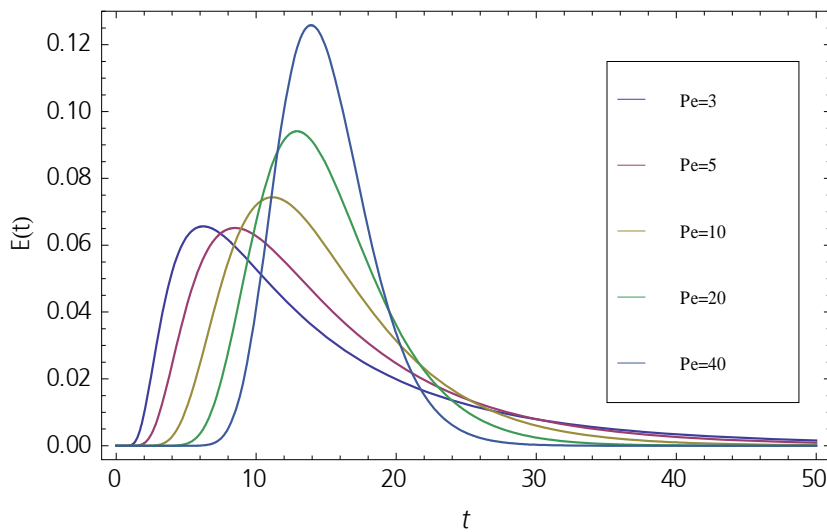


Abb. 2.19: Verweilzeitdichtefunktionen $E(t)$ des Dispersionsmodell bei verschiedenen Werten der Pe -Zahl

2.4.2 Empirische Verweilzeitmodelle

Im Folgenden werden einige empirische Modelle vorgestellt, die sich als sehr hilfreich bei der Approximation von Verweilzeitverteilungen von mikrofluidischen Bauteilen erwiesen haben. Die Unterscheidung zwischen fundamentalen und empirischen Modellen ist nicht eindeutig. Genau genommen wird ein Modell als fundamental betrachtet, wenn es von grundlegenden Gesetzmäßigkeiten abgeleitet ist und die Parameter exakt definiert sind und somit keinen Raum für Anpassungen bieten. Dies ist bei keinem der hier betrachteten und in der Verweilzeittheorie verwendeten Modelle der Fall. Sämtliche Modelle haben aber in einem gewissen Maß eine zugrundeliegende physikalische Interpretation, die bei Kenntnis des allgemeinen Strömungsregimes nützliche Informationen zum Verhalten des Strömungssystems liefern können. Je mehr Anpassungsparameter jedoch involviert sind, desto unklarer wird die physikalische Interpretation. Wie aber bereits erwähnt wurde, ist für die in dieser Arbeit hauptsächlich angewendete Auswertemethode eine Modellgleichung notwendig, um überhaupt eine Verweilzeitverteilung aus den Experimenten zu erhalten.

Eine sehr flexible Klasse von Verweilzeitmodellen wurde erstmals von HAM und PLATZER [81, 82] vorgestellt. Die Gleichungen wurden von statistischen Verteilungen abgeleitet und es sind verschiedene Ausdrücke mit einer unterschiedlichen Anzahl an Anpassungsparametern verfügbar. Das erste Modell A hat die Form:

$$E(t) = \frac{MNt_{\min}^N}{t^{N+1}} \left(1 - \frac{t_{\min}^N}{t^N}\right)^{M-1}, \quad t_{\min} \leq t \leq t_{\max} \quad (2.44)$$

Darin sind M und N frei wählbare Anpassungsparameter und t_{\min} ist die minimale Verweilzeit.

Das zweite Modell B beinhaltet noch einen weiteren Parameter t_{\max} und lautet:

$$E(t) = \frac{MNt_k^N}{t^{N+1}} \left(1 - \frac{t}{t_{\max}}\right)^{N-1} \left\{1 - \frac{t_k^N}{t^N} \left(1 - \frac{t}{t_{\max}}\right)^N\right\}^{M-1}, \quad t_{\min} \leq t \leq t_{\max} \quad (2.45)$$

Der Parameter t_k kombiniert die minimale t_{\min} und maximale t_{\max} Verweilzeit folgendermaßen:

$$t_k = \frac{t_{\min} \cdot t_{\max}}{t_{\max} - t_{\min}}. \quad (2.46)$$

t_{\min} und t_{\max} können anhand der gemessenen Signale abgeschätzt werden. Die Parameter M und N bieten einen sehr großen Variationsspielraum. Dadurch können sehr gute Anpassungen bei einzelnen Messungen erreicht werden. Um die Variationsbreite einzuschränken, kann dem Parameter M ein fester Wert zugeteilt werden. HAM und PLATZER [81, 82] schlagen $M = 8$ vor. Aufgrund dieser Einschränkung kann die Wiederholbarkeit der Anpassung bei Wiederholungsmessungen häufig verbessert werden.

Wie bereits erwähnt wurde, liegen den Modellparametern der empirischen Modelle keine physikalischen Gesetzmäßigkeiten zugrunde. Um trotzdem Möglichkeiten zur Interpretation der Parameter zu untersuchen, wurde in dieser Arbeit eine vertiefende theoretische Betrachtung durchgeführt. Dabei wurde beobachtet, dass die Auswirkungen der Parameter M und N auf die resultierende Verweilzeitkurven von Modell B (Gl. (2.45)) sich anschaulich durch die gesonderte Betrachtung einzelner Terme, z.B. von Term 1:

$$\frac{MNt_k^N}{t^{N+1}} \left(1 - \frac{t}{t_{\max}}\right)^{N-1} \quad (2.47)$$

und von Term 2:

$$\left\{1 - \frac{t_k^N}{t^N} \left(1 - \frac{t}{t_{\max}}\right)^N\right\}^{M-1}, \quad (2.48)$$

analysieren lassen. Zur Verdeutlichung sind die Kurvenverläufe der einzelnen Terme und der Gesamtfunktion in Abb. 2.20 dargestellt. Term 1 stellt eine exponentielle Abnahmefunktion dar, die bei kurzen Zeiten durch t_{min} eingegrenzt wird und daher einen Peak mit einem unstetigen Sprung vom Wert 0 bei t_{min} abbildet. Term 2 zeigt ausgehend von dem Abszissenwert t_{min} einen ansteigenden Funktionsverlauf mit einer asymptotischen Annäherung an den Ordinatenwert $y(t) = 1$. Die Verweilzeitkurve, die dem Produkt der beiden Terme (Gl. (2.45)) entspricht, ist in Abb. 2.20 als schwarze Kurve abgebildet.

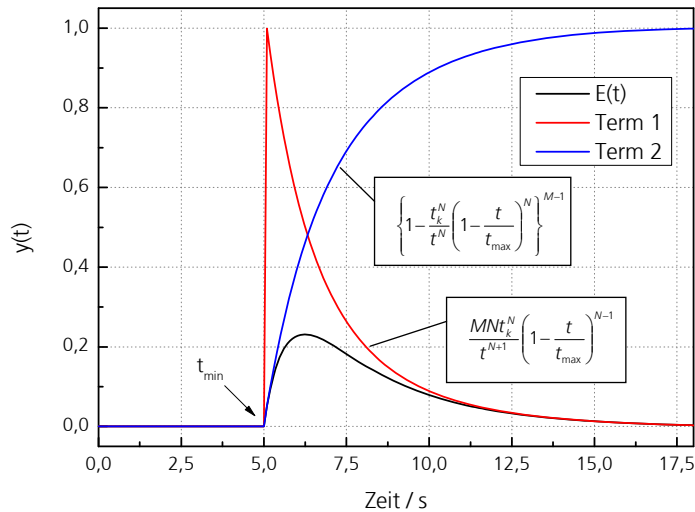


Abb. 2.20: Kurvenverläufe einzelner Terme und des gesamten Modells B (Gl.(2.45)) für $N = 2$, $M = 2$, $t_{min} = 5$, $t_{max} = 20$

Im Folgenden wird die Änderung der Kurvenverläufe der einzelnen Terme bei Variation der Modellparameter betrachtet und die damit verbundene Auswirkung auf die Verweilzeitkurve. In den folgenden Diagrammen sind die Kurvenverläufe bei separater Variation des Parameters N (Abb. 2.21) und des Parameters M (Abb. 2.22) dargestellt. Die Verläufe der einzelnen Terme sind als gepunktete Kurven und die Verweilzeitkurve ist als durchgezogene Linie dargestellt. Aus Skalierungsgründen beziehen sich die Ordinatenwerte des Terms 1 zur besseren Darstellung auf die sekundäre Achse.

Da der Parameter N beim Term 1 auch als Faktor eingeht, wirkt sich dessen Erhöhung geringfügig auf die Verschiebung auf der x-Achse aus. Hingegen wirkt sich eine Erhöhung von N aufgrund des Auftretens als Exponent maßgeblich auf das Abklingverhalten der Exponentialfunktion aus (Abb. 2.21). Die negative Steigung nimmt mit steigendem Wert für N signifikant zu und resultiert in einem sehr schmalen Peak. Beim Term 2 wirkt sich die Erhöhung von N ebenfalls auf die Steigung des Anstiegs aus, die deutlich zunimmt. Als Folge dieser Sachverhalte nimmt die Höhe der Verweilzeitkurve bei steigendem Wert für N zu. Gleichzeitig wird der Anstieg an der

linken Flanke deutlich steiler. Ebenfalls wirkt sich der Parameter N maßgeblich auf das Abklingverhalten der rechten Flanke der Verweilzeitkurve, das so genannte Tailing, aus.

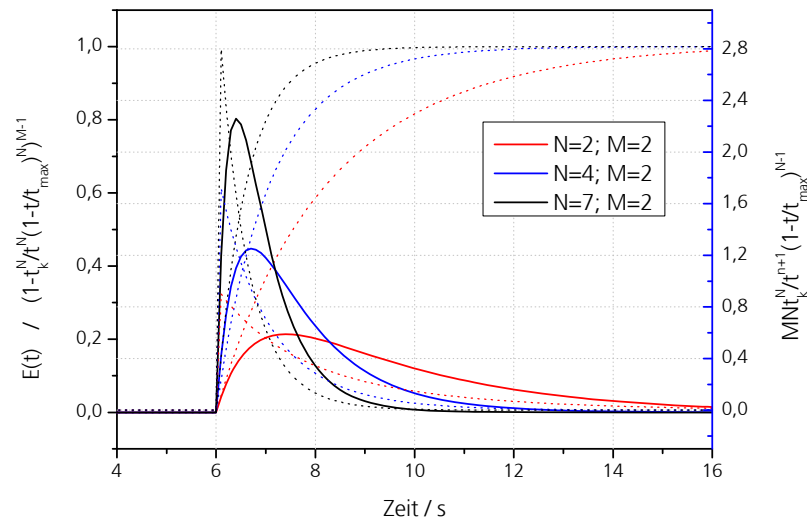


Abb. 2.21: Kurvenverläufe einzelner Terme (gepunktet) und des gesamten Modells B (Gl.(2.45)) für $M = 2$ und Variation des Parameters N ($t_{\min} = 5$, $t_{\max} = 20$)

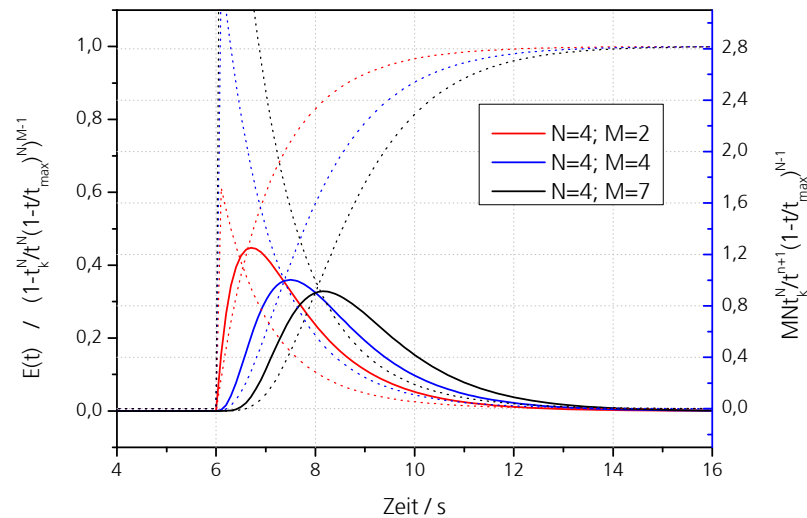


Abb. 2.22: Kurvenverläufe einzelner Terme (gepunktet) und des gesamten Modells B (Gl.(2.45)) für $N = 4$ und Variation des Parameters M ($t_{\min} = 5$, $t_{\max} = 20$)

Der Parameter M geht beim Term 1 nur als Faktor ein und bewirkt daher einzig eine Verschiebung auf der x-Achse, womit sich aufgrund der Eingrenzung durch t_{\min} eine Änderung der Skalierung ergibt (Abb. 2.22). Beim Term 2 wirkt sich der Parameter M ebenfalls auf die Steigung des Anstiegs aus, die aber mit steigendem Wert geringer wird. Auffällig ist aber, dass sich der Kurvenverlauf vom Term 2 deutlich ändert und mit steigendem Wert von M einen zunehmend sigmoidalen Verlauf zeigt. Aufgrund dieser Sachverhalte bewirkt die Variation des Parameters M nur geringe Änderung des

Tailing-Verhaltens. Ebenfalls die Höhe der Kurve wird nur geringfügig beeinflusst, da beispielsweise eine zunehmende Peakhöhe von Term 1 durch die abnehmende Steigung in Term 2 kompensiert wird. Signifikanten Einfluss hat der Parameter M auf die Form der linken Flanke der Verweilzeitkurve. Der Anstieg wird deutlich flacher, das Maximum verschiebt sich zu längeren Verweilzeiten und aufgrund des sigmoidalen Verlaufs von Term 2 nimmt die Verweilzeitkurve bei steigendem M einen zunehmend glockenförmigen Verlauf an.

Die durch die theoretische Betrachtung der Funktion (2.45) erkannten Sachverhalte sollen im Folgenden mit bekannten Verweilzeiten verglichen werden. Beispielsweise tritt ein steiler Anstieg der linken Flanke und flaches exponentielles Abklingen einer Verweilzeitverteilung bei laminarer Strömung mit voll ausgebildetem Strömungsprofil auf, bei der die Konvektionsfront nicht durch Dispersionseffekte (beispielsweise molekulare Diffusion) beeinflusst wurde. Aufgrund der zuvor geführten Betrachtungen müsste eine solche Verteilung mit niedrigen Werten für M (steiler Anstieg der linken Flanke) und N (flacher Verlauf der rechten Flanke) darzustellen sein.

In Abb. 2.23, links ist eine Modellanpassung des empirischen Modells B an eine Verteilung dargestellt, die zuvor mit einem rein konvektiven (diffusionsfreien) Modell für laminare Strömung [72] berechnet wurde. Die Verteilung lässt sich fast exakt abbilden. Die ermittelten Werte der Modellanpassung sind $N = 1,99$ und $M = 0,99$ und entsprechen somit der zuvor beschriebenen Beeinflussung der Kurvenform. Genau genommen hat der Term 2 mit $M = 1$ einen rechteckigen Verlauf und beeinflusst somit nicht den Kurvenverlauf vom Term 1, der mit $N \sim 2$ an der rechten Flanke sehr flach verläuft.

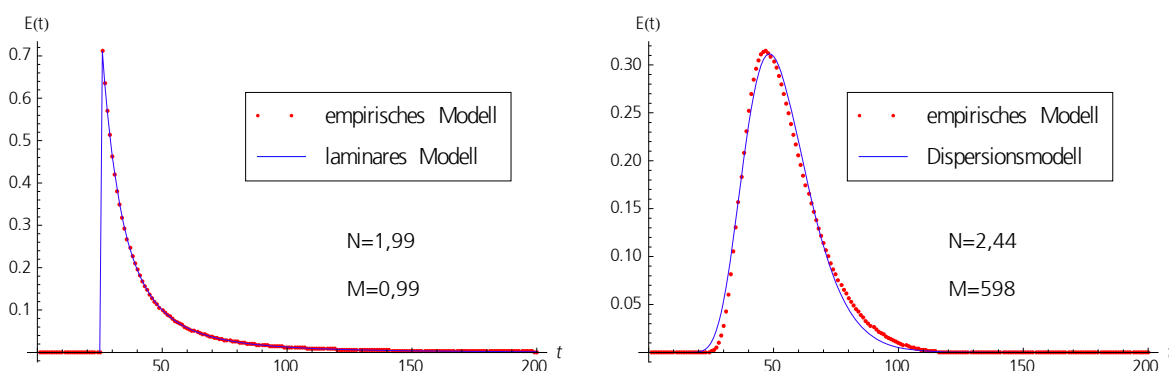


Abb. 2.23: Anpassung des empirischen Modells B an eine Verteilung für diffusionsfreie laminare Strömung (links) und an eine Verteilung, die sich mit dem Dispersionsmodell ergibt (rechts)

Für das rechte Diagramm in Abb. 2.23 wurde das Modell an eine Verteilung angepasst, die sich mit dem Dispersionsmodell bei $Pe = 30$ und $\bar{t} = 5$ s ergibt. Die Anpassung ist

ebenfalls gut, allerdings zeigt die Verteilung des Modells B leichte Asymmetrie. Da das Dispersionsmodell einer Normalverteilung folgt, müsste der Wert für M einen hohen Wert annehmen. Ebenfalls müsste der Parameter N einen höheren Wert annehmen als im rein konvektiven (laminaren) Fall, da das Tailing weniger ausgeprägt ist. Die bei dem Fit ermittelten Modellparameter sind $N = 2,44$ und $M = 598$ und bestätigen somit erneut den diskutierten Einfluss auf die Kurvenform.

Diese Beobachtungen zeigen, dass die Modellparameter der empirischen Gleichungen durchaus Einblicke in die fluiddynamischen Vorgänge eines untersuchten Strömungsapparates liefern können. Aufgrund der gegenseitigen Beeinflussung und der Abhängigkeiten der einzelnen Parameter in der Modellgleichung wird die Bildung von gültigen Korrelationen zu physikalischen Vorgängen zwar als schwierig aber die Analyse der Parameter trotzdem als lohnend erachtet.

Wie aber aus den Anpassungen in Abb. 2.23 ersichtlich wird, können beide extrem unterschiedlichen Verteilungen mit dem gleichen Modell näherungsweise beschrieben werden. Die asymmetrischen Verteilungen, die sich im Übergangsbereich zwischen den beiden gezeigten Fällen ergeben und bei mikrofluidischen Bauteilen hauptsächlich auftreten, können ebenfalls angepasst werden. Beispiele für solche schiefen Verteilungen sind in Abb. 2.21 und Abb. 2.22 zu sehen. Aufgrund der Strömung bei niedrigen Re -Zahlen und der damit verbundenen Geschwindigkeitsgradienten und verzerrten Konzentrationsverteilung sind die Verweilzeitverteilungen in Mikroreaktoren häufig sehr asymmetrisch. Wie bei der zuvor geführten Diskussion des eindimensionalen Dispersionsmodells in Kap. 2.4.1 deutlich wurde, werden symmetrische Verteilungen nur bei vollständiger radialer Vermischung erreicht. Für den Übergangsbereich sind keine Lösungen der Konvektions-Diffusions-Gleichung verfügbar. Daher sind die hier vorgestellten empirischen Gleichungen für eine Kurvenanpassung in diesem Übergangsbereich sehr gut geeignet. Das Modell B wurde deshalb für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente häufig angewendet.

2.4.3 PDE-Modell

In einigen Fällen kann bei Verweilzeitverteilungen ausgeprägtes Tailing auftreten. Dies kann einerseits durch Adsorptionsvorgänge des Tracers hervorgerufen werden, die im Vorfeld experimentell dringend vermieden werden müssen. Andererseits kann auch eine bauteilspezifische Strömungsanomalie vorliegen. Bei ausgeprägtem Tailing kann keines der zuvor diskutierten Modelle zufriedenstellende Beschreibung der Verweilzeitverteilung liefern. Für diese Fälle wurde das Dispersionsmodell zum so genannten PDE-Modell erweitert ('Plug flow with axial dispersion and exchange with dead zones').

Dieses Modell wurde maßgeblich von SWAAIJ und VILLERMAUX [83] geprägt, die damit die Verweilzeitverteilung in gepackten Kolonnen beschrieben, welche einen signifikanten Anteil an Totzonen aufweisen. Allerdings wurde auch der mögliche Einsatz für laminare Strömungssysteme von CASTELAIN et al. [84] aufgezeigt, die das Modell für die Beschreibung der chaotischen Strömung in einem gewundenen Strömungsrohr verwendet haben.

In Abb. 2.24 ist das PDE-Modell skizziert. Bei diesem Modell wird von einer fluiden (fließenden) Phase ϕ_{dyn} und einer ruhenden (stagnanten) Phase ϕ_{st} ausgegangen. Für die fluide Phase wird das eindimensionale Dispersionsmodell angenommen. Die Anteile der beiden Phasen im betrachteten Volumen werden durch den Parameter f bestimmt. Der Stoffaustausch zwischen den beiden Phasen wird mit einem Stofftransportkoeffizienten K beschrieben.

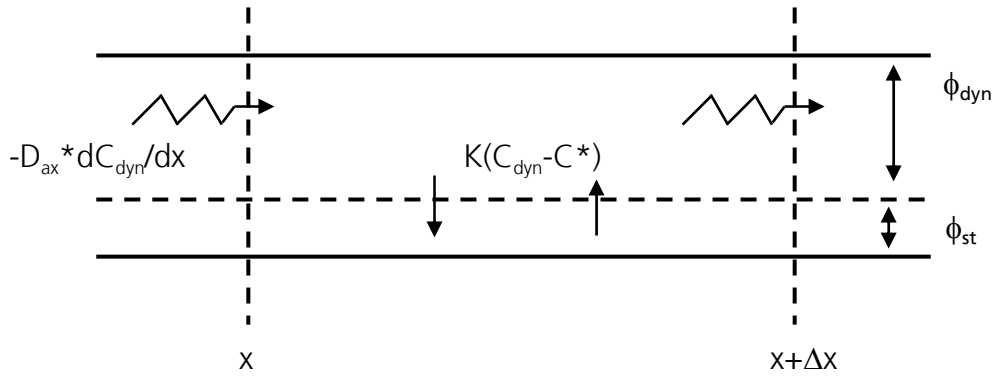


Abb. 2.24: Prinzipschema des PDE-Modells

Das PDE-Modell kann mit folgendem Gleichungssystem beschrieben werden:

$$D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \bar{u} \frac{\partial C}{\partial t} = f \frac{\partial C}{\partial t} + (1-f) \frac{\partial C^*}{\partial t} \quad (2.49)$$

$$(1-f) \frac{\partial C^*}{\partial t} = K(C - C^*) \quad (2.50)$$

Für dieses Modell ist keine analytische Lösung im Zeitbereich verfügbar. Die Übertragungsfunktion im Laplace-Raum kann angegeben werden mit:

$$F(s) = \frac{2\beta^{1/2} \exp\left\{\frac{1}{2}(Pe_{ax} - \beta^{1/2})\right\}}{(Pe_{ax} + \beta^{1/2}) - (Pe_{ax} - \beta^{1/2}) \exp\{-\beta^{1/2}\}} \quad (2.51)$$

mit

$$\beta = Pe_{ax}^4 + 4s\gamma Pe_{ax} \cdot \bar{t} \quad (2.52)$$

$$\gamma = f + \frac{G(1-f)}{\bar{t}(1-f)s + G} \quad (2.53)$$

$$G = \frac{KL}{u} \quad (2.54)$$

Da nur die Übertragungsfunktion zur Verfügung steht, muss für die Verwendung dieses Modells eine andere Auswertemethode angewendet werden als bei den zuvor vorgestellten Modellen. Nach der Substitution $s = i\omega$ kann dies unter Anwendung der Übertragungsfunktion im Frequenzraum durchgeführt werden. Die Umsetzung einer solchen Methode wird in Kap. 4.2.4 beschrieben.

Das Modell beinhaltet die vier Parameter \bar{t} , G , f und Pe_{ax} . Dadurch ist eine Kurvenanpassung schwierig durchzuführen. CASTELAIN et al. [84] empfehlen, zuvor eine Anpassung mit einem reduzierten Modell vorzunehmen, bei dem keine axiale Dispersion angenommen wird. Die Übertragungsfunktion lautet dann:

$$F_2(s) = \exp\left\{-s\left[f + \frac{G-f}{\bar{t}(1-f)+G}\right]\bar{t}\right\} \quad (2.55)$$

Die aus dieser Anpassung erhaltenen Parameter können dann als Startwerte für die Anpassung von Gl. (2.51) verwendet werden. Diese Methode hat sich in [84] als sehr robust erwiesen. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Auswertungen von Verweilzeitmessungen in mikrofluidischen Bauteilen ist diese Vorgehensweise fraglich, weil in dem betrachteten Strömungsregime teilweise große Abweichungen zur Kolbenströmung auftreten können. Daher muss mit der Auswertung der erhaltenen Parameter und insbesondere der erhaltenen Pe_{ax} -Zahl vorsichtig umgegangen werden. Trotzdem eignet sich das Modell aber sehr gut, um zumindest die Verweilzeitkurven aus experimentellen Daten zu ermitteln. Dies ist aber mit der zusätzlichen Problematik verbunden, dass die Aufstellung eines funktionellen Zusammenhangs im Zeitbereich mit diesem Modell nicht möglich ist und daher eine zeitliche Darstellung nur über eine numerische Invertierung von Gl. (2.51) erfolgen kann. Dies ist mit zusätzlichem Aufwand bei der Datenauswertung und zusätzlicher Fehleranfälligkeit verbunden, deren Einfluss für die vorliegende Anwendung der Charakterisierung mikrofluidischer Bauteile geprüft werden muss (siehe Kap. 4.3.6).

3 Material und Methoden

Im folgenden Kapitel werden die Mikromischer und –reaktoren vorgestellt, die in dieser Arbeit eingesetzt und charakterisiert wurden. Anschließend wird der wesentliche Versuchsaufbau für die Verweilzeitmessungen und die grundsätzliche Vorgehensweise bei der Durchführung von Verweilzeitexperimenten bei mikrofluidischen Bauteilen beschrieben.

3.1 Für Verweilzeituntersuchungen eingesetzte mikrofluidische Bauteile

Für die Entwicklung einer Mess- und Auswertemethode und für die Modellierung der Verweilzeitverteilung wurden mikrofluidische Bauteile verschiedener Hersteller verwendet, um die universelle Anwendbarkeit von Methoden und Modellen zu gewährleisten. Insbesondere wurden unterschiedliche statische Mischprinzipien (siehe Kap. 2.2.1) mit unterschiedlicher Fluidodynamik betrachtet.

Ein Mischer der in dieser Arbeit eingesetzt wurde, ist der aus Glas gefertigte ST- bzw. Steg-Mischer der Firma Little Things Factory (LTF) GmbH, Ilmenau. In Abb. 3.1 ist links ein Foto des Glasbauteils dargestellt und rechts eine dreidimensionale Darstellung der Mischstruktur.

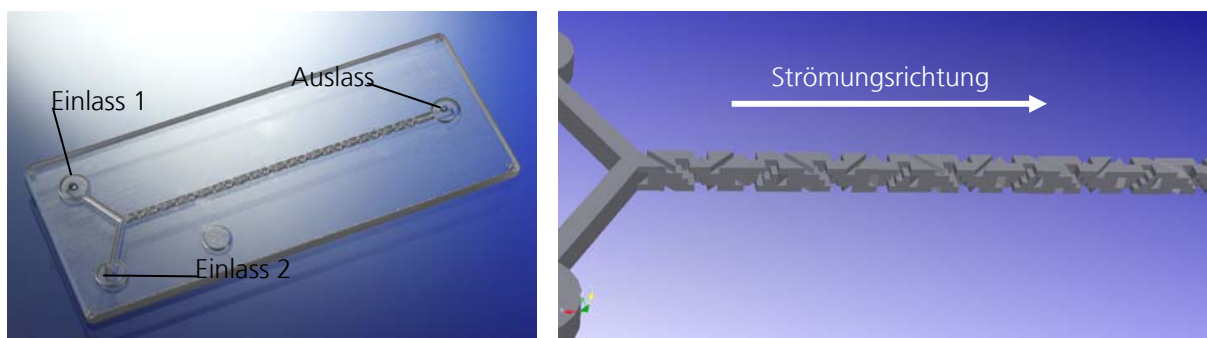


Abb. 3.1: Foto und dreidimensionale Darstellung der Mischstruktur des ST-Mischers (LTF GmbH)

Die Struktur ist sehr komplex und erinnert stark an klassische makroskopische statische Mischer. Der Mischkanal besteht aus 35 jeweils um 90° verdrehten Mischelementen, durch die der Stoffstrom wiederholt aufgeteilt, verdreht und zusammengeführt wird.

Die Trennungs- und Zusammenführungs-Strukturen sind bei diesem Mischer nicht sehr ausgeprägt. Es gibt keine deutliche Trennung von zwei Fluidströmen. Aus diesem Grund wird dieser Mischer eher als chaotischer Mischer kategorisiert. Die Breite des Mischkanals beträgt 1,1 mm. Das interne Volumen wurde anhand der zugrunde liegenden technischen Zeichnung berechnet. Fertigungstoleranzen und bei der Fertigung auftretende Böschungswinkel an den Kanalwänden wurden dabei nicht berücksichtigt. Das berechnete Volumen beträgt ca. 60 μL .

Neben dem Stegmischer wurden drei weitere Mikroreaktoren charakterisiert, die zwecks einer guten Vergleichbarkeit mit der gleichen äußeren Reaktorgeometrie bei gleichen Kanalabmessungen und einem ähnlichen Kanalverlauf realisiert wurden. Die in den Kanälen umgesetzten statischen Mischprinzipien wurden allerdings bewusst verschieden gewählt und beruhen auf den in Kap. 2.2.1 vorgestellten Grundprinzipien. Die Reaktoren wurden im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und von der Firma mikroglass chemtech GmbH, Mainz aus Glas gefertigt.

Beim ersten Mischer handelt es sich um einen chaotischen Mischer mit einer Mischstruktur, die der in Abb. 2.14 gezeigten ähnelt. Einen Ausschnitt der dreidimensionalen Mischstruktur zeigt Abb. 3.2.

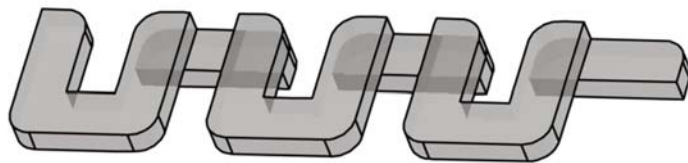


Abb. 3.2: Chaotische Mischstruktur für Verweilzeituntersuchungen

Der Mischkanal ist dreidimensional gewunden und besitzt aufeinander folgende 90°-Umlenkungen. Die Mischstruktur wird aus zwei strukturierten Glasschichten aufgebaut. Die zwei strukturierten Schichten sind mit zwei weiteren Glasschichten gedeckelt. Der Mikrokanal hat eine Tiefe von 300 μm und eine Breite von 600 μm . Eine CAD-Zeichnung und ein Foto des gesamten Bauteils sind in Abb. 3.3 dargestellt. Die obere Ebene ist in Abb. 3.3 schwarz und die untere Ebene blau dargestellt. Der Reaktor besitzt einen sehr langen Reaktionskanal, der durchgehend mit einer Mischstruktur ausgestattet ist. Dadurch sind bei der Durchführung chemischer Reaktionen längere Reaktionszeiten möglich, ohne die Reaktionsstrecke, wie es in der Mikroreaktionstechnik häufig gehandhabt wird, mit Kapillaren verlängern zu müssen. Das gesamte Volumen des Reaktors beträgt ca. 500 μL . Für die hier diskutierten Verweilzeitmessungen wurde hauptsächlich der vordere Bereich des Reaktors bis zur ersten Windung betrachtet. Das Volumen bis zu dieser Stelle beträgt ca. 42 μL .

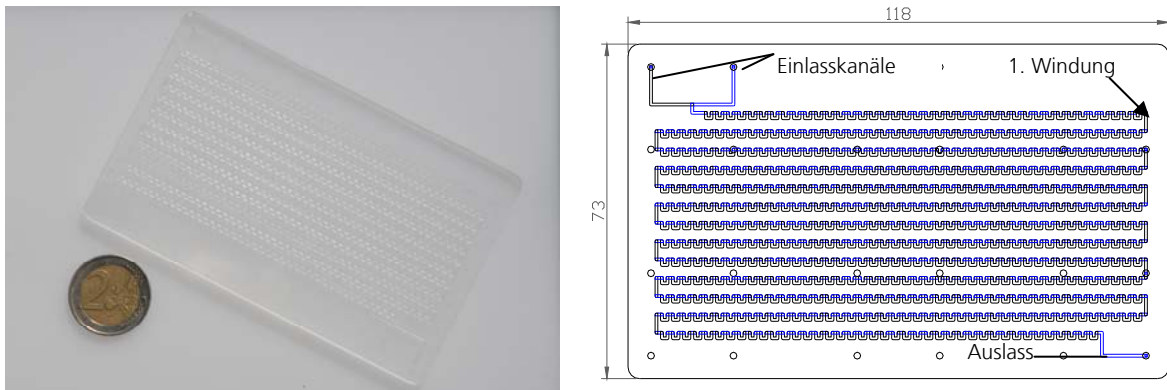


Abb. 3.3: CAD-Zeichnung und Foto des Mikroreaktors mit chaotischer Mischstruktur

Die zweite Mischstruktur, die basierend auf den gleichen Reaktorabmessungen gefertigt wurde, ist eine Split-and-Recombine Mischstruktur. Ein dreidimensionaler Ausschnitt der Struktur wird in Abb. 3.4 gezeigt.

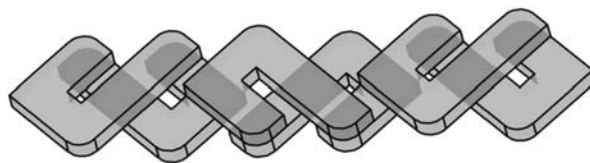


Abb. 3.4: Split-and-Recombine Mischstruktur für Verweilzeituntersuchungen

Das gesamte Bauteil ist in Abb. 3.5 dargestellt.

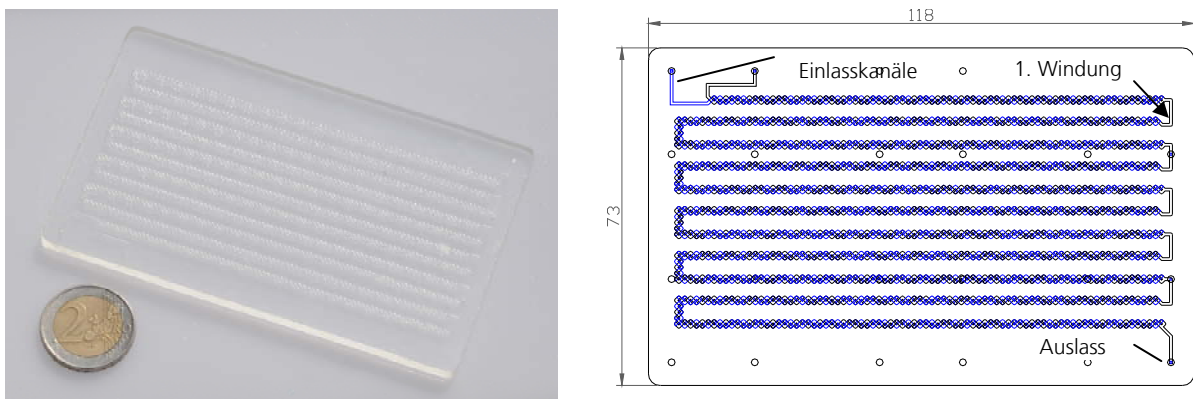


Abb. 3.5: CAD-Zeichnung und Foto des Mikroreaktors mit Split-and-Recombine Mischstruktur

Die Split-and-Recombine Struktur zeichnet sich außer durch eine Vielzahl von 90°-Umlenkungen und Richtungsänderungen, an denen chaotische Strömungszustände entstehen können, durch zusätzliche Strukturmerkmale aus, die eine Aufteilung, Umorganisation und Zusammenführung des durchströmenden Fluids erzwingen. Auch bei diesem Bauteil haben die Mikrokanäle eine Tiefe von 300 μm und eine Breite von

600 μm . Die gesamte fluidische Mikrostruktur hat ein Innenvolumen von ca. 720 μL und das Volumen bis zur ersten Windung beträgt ca. 59 μL .

Die dritte Mischer-Struktur, die mit den gleichen Reaktorabmessungen realisiert wurde, ist der im letzten Kapitel (2.2.1.3) diskutierten Herringbone-Struktur nachempfunden. Ein dreidimensionaler Ausschnitt ist in Abb. 3.6 dargestellt.

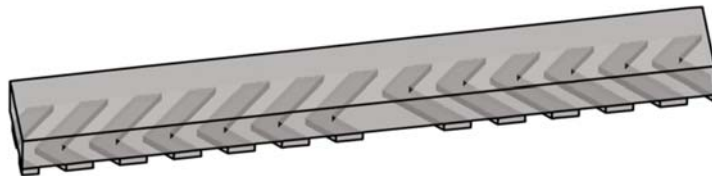


Abb. 3.6: Herringbone-Mischstruktur für Verweilzeituntersuchungen

Der Strömungskanal hat wiederum eine Tiefe von 300 μm und eine Breite von 600 μm . Die Rillen haben eine Breite von ca. 140 μm und eine Tiefe von ca. 70 μm . Diese Angaben obliegen aber recht großen Ungenauigkeiten, da diese Strukturgrößen deutlich unter den reproduzierbaren Fertigungsgrenzen der angewendeten Strukturierungstechnik (hier: nasschemisches Ätzen von fotostrukturierbarem Glas) liegen. Das Gesamtvolumen des in Abb. 3.7 gezeigten Reaktors beträgt 720 μL .

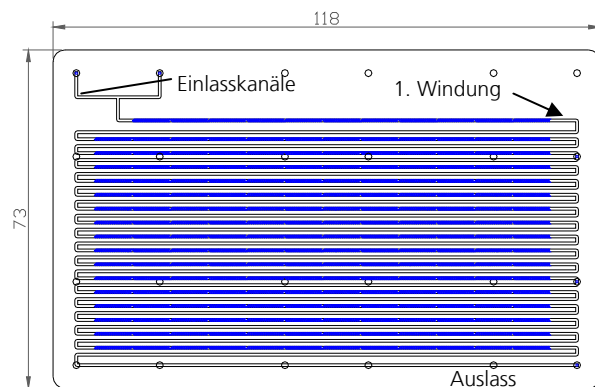
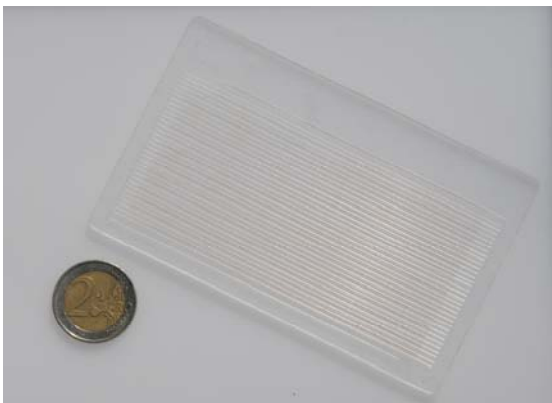


Abb. 3.7: CAD-Zeichnung und Foto des Mikroreaktors mit Herringbone-Mischstruktur

3.2 Experimenteller Aufbau

Im Folgenden wird zum Verständnis des allgemeinen Messprinzips der grundlegende Versuchsaufbau für die Messung der Verweilzeitverteilung beschrieben. Einzelne Komponenten des Versuchsaufbaus, deren Verschaltung und die angewendeten Messparameter wurden im Rahmen der Methodenentwicklung ausgelegt und verfeinert,

die als wichtiger Bestandteil der experimentellen Ergebnisse in Kap. 4.1 im Detail beschrieben wird.

3.2.1 Gesamtaufbau

Der gesamte Messaufbau besteht aus einem fluidischen und einem spektrometrischen Teil. Der fluidische Teil besteht aus zwei Pumpen, einem schnell schaltenden HPLC-Ventil zur Aufgabe der Markierungssignale in Form eines Farbstofftracers, einem zu charakterisierenden mikrofluidischen Bauteil und den Kapillaren für die fluidischen Anschlüsse. Der spektrometrische Teil besteht aus einer Strahlungsquelle und den Durchflusszellen bzw. Reflexionssonden, die an ein Spektrometer angeschlossen sind. Das Spektrometer wird von einem PC gesteuert. Der Versuchsaufbau ist in Abb. 3.8 dargestellt.

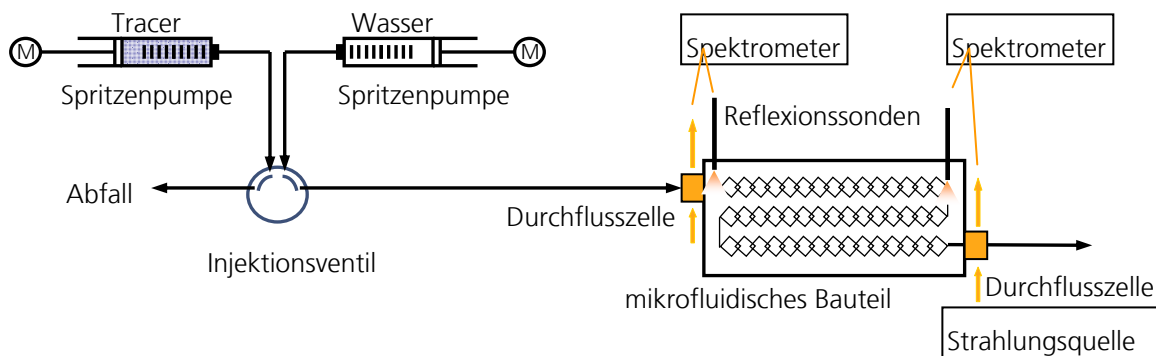


Abb. 3.8: Versuchsaufbau zur Messung der Verweilzeitverteilung

Zur Erzeugung der Markierungssignale werden zwei Fluid-Ströme benötigt, einer mit Wasser und einer mit der Tracer-Lösung. Grundsätzlich werden Spritzenpumpen zur pulsationsfreien Erzeugung der Ströme verwendet. Die Auswahl der Pumpen wird in Kap. 4.1.4 näher erläutert. Für die Schaltung der Fluid-Ströme wird ein elektrischer Ventilantrieb des Typs EH (Valco Instruments, Houston/USA) verwendet. Der Ventilantrieb kann mit verschiedenen Ventilaufsätzen ausgestattet werden. So können verschiedene Arten von Markierungssignalen erzeugt werden, die in Kap. 4.1.4 diskutiert werden. Die Ventilschaltung wird mit einem, dem Ventil zugehörigen Schalter ausgelöst. Von diesem Schalter wird ein zusätzliches Triggersignal an das Spektrometer ausgegeben, welches eine zeitliche Messung startet. Damit ist ein definierter simultaner Startpunkt für die Ventilschaltung und mehrere Messkanäle (z.B. zur Messung des Eingangs- und des Ausgangssignals) gewährleistet.

3.2.2 Spektrometrischer Aufbau

Da ein Farbstofftracer als Markierungssubstanz für die Verweilzeitmessungen ausgewählt wurde, wurde die Konzentration des Farbstoffes mit einem UV-Vis-Spektrometersystem gemessen. Dabei wird der zeitliche Verlauf der Extinktionen bei einer definierten Wellenlänge, üblicherweise dem Absorptionsmaximum (bei dem hauptsächlich verwendeten Farbstoff Basic Blue 3: 654 nm), verfolgt. Die Aufzeichnung erfolgt in diskreten, idealerweise äquidistanten Zeitabständen.

Der spektroskopische Aufbau ist in Abb. 3.9 skizziert und besteht im Wesentlichen aus einer Strahlungsquelle, Lichtleitern, Durchflusszellen bzw. Reflexionssonden, Detektoren und einem Software-Programm.

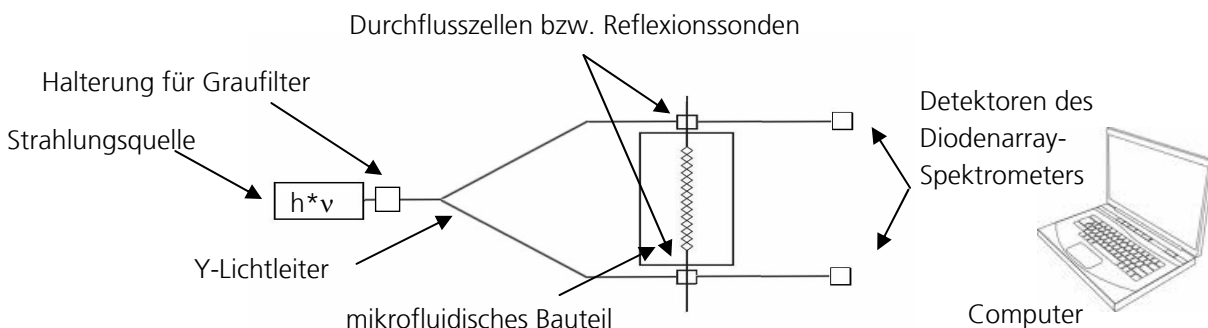


Abb. 3.9: Skizze des spektroskopischen Messaufbaus

Die Strahlungsquelle (Avantes Inc., Eerbeek, Niederlande) enthält eine Deuteriumlampe und eine Halogenlampe. Über die Lichtleiter ist die Strahlungsquelle mit den Durchflusszellen und von dort aus mit den Detektoren verbunden. Um die Strahlungsintensität zu regulieren, wurde im Anschluss an die Strahlungsquelle in den Strahlengang anfangs eine Halterung für Graufilter eingebracht. Später wurde ein flexibler einsetzbares, einstellbares optisches Dämpfungsglied (Typ FVA-UV, Fa. Ocean Optics, Dunedin/USA) eingesetzt. Die Signale werden gleichzeitig am Ein- und Ausgang des Mikroreaktors gemessen. Dazu wird der Strahl mittels eines Y-Lichtleiters geteilt. Für die Schnittstellen zwischen Fluidik und optischer Messtechnik wurden Durchflusszellen und Reflexionssonden eingesetzt. Die Adaption dieser Bauteile wird im folgenden Kapitel näher erläutert. Die Detektion erfolgte anfangs über zwei im PC eingebaute Messkarten, die die Intensität der Strahlung bei den verschiedenen Wellenlängen über ein Diodenarray aufnehmen. Dieses System wurde später durch zwei externe Miniatur-Diodenarrayspektrometer (Typ USB2000+, Fa. Ocean Optics, Dunedin/USA) ersetzt, mit denen im Vergleich zum älteren System noch höhere Messfrequenzen erreicht und damit die Messkurven genauer aufgelöst werden konnten.

3.3 Durchführung von Verweilzeitexperimenten

Im Folgenden wird die Versuchsdurchführung zur Messung der Ein- und Ausgangssignale, die für die Ermittlung der Verweilzeitverteilungen notwendig sind, beschrieben. Detaillierte Betrachtungen zu einigen Versuchsbedingungen werden im Rahmen der Methodenentwicklung (Kap. 4.1) aufgeführt und anhand von Beispielmessungen und Beispielkurven diskutiert.

Zu Beginn der Versuche werden die Spritzenpumpen mit den entsprechenden Medien befüllt. Die Tracerlösung wird in eine Hamilton-Glasspritze ($V = 10 \text{ mL}$) blasenfrei aufgezogen. Wenn Impulsversuche bei Volumenströmen $\leq 0,050 \text{ mL/min}$ durchgeführt werden sollen, wird eine Farbstoffkonzentration von $2,5 \text{ g/L}$ eingesetzt, bei höheren Volumenströmen $5,0 \text{ g/L}$. Bei Sprungversuchen beträgt die Tracerkonzentration $0,06 \text{ g/L}$. Die Spritze wird auf die Schubvorrichtung der Spritzenpumpe (Typ 540200, Fa. TSE Systems GmbH) gelegt. Die Spritzenpumpe für das Wasser als kontinuierliches Medium (Typ 500D Teledyne Isco Inc., Nebraska/USA) wird ebenfalls blasenfrei befüllt. Das zu charakterisierende mikrofluidische Bauteil wird in die entsprechende Halterung eingeschraubt und über PFA-Kapillaren fluidisch mit dem Ventil und den Abfallbehältern verbunden.

Wenn Durchflusszellen für die spektroskopischen Messungen verwendet werden sollen, müssen diese vor der fluidischen Kontaktierung über die Kapillaren gesteckt werden. Zum Entfernen von Luftblasen aus den Kapillaren und dem Reaktor wird der Aufbau mit Wasser gespült. Dabei sollte ein ausreichend hoher Volumenstrom verwendet werden, um auch bei nicht transparenten Bauteilen sicher zu sein, dass alle Luftblasen sicher entfernt werden. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Bauteilen war ein Spülvorgang mit einem Volumenstrom von 10 mL/min und einer Dauer von einer Minute ausreichend. Bei Glasbauteilen kann die Blasenfreiheit zusätzlich optisch überprüft werden.

Die Strahlungsquelle und das Spektrometer werden eingeschaltet. Die Strahlungsquelle benötigt einige Minuten, bis ein stabiler Betriebszustand erreicht ist. Danach werden ein Dunkelstromspektrum und anschließend bei dem mit Wasser gefüllten Kanal ein Referenzspektrum aufgenommen und gespeichert.

Wenn die Reflexionssonden verwendet werden, werden sie zuerst mit der entsprechenden Halterung am Reaktor fixiert und optisch über dem Mikrokanal ausgerichtet. Zur optimalen Ausrichtung der Sonden ist es hilfreich, das zu betrachtende Bauteil zuerst mit einer schwach konzentrierten Farbstofflösung ($\sim 0,06 \text{ g/L}$) zu füllen

und die Sonden unter Betrachtung der Live-Ansicht des Spektrometers im Hinblick auf maximal mögliche Extinktion zu positionieren.

Nach den notwendigen Einstellungen am Spektrometer, die im Detail in Kap. 4.1.5 diskutiert werden, wird die Messung gestartet. Beide Pumpen werden gestartet. Für beide Pumpen wird der gleiche Volumenstrom ausgewählt. Durch Betätigung des Ventilschalters kann nun entsprechend des gewählten Messverfahrens ein Impuls oder ein Sprung erzeugt werden. Gleichzeitig wird die zeitliche Aufnahme der Extinktion am Eingang und am Ausgang des Reaktors gestartet. Nach der Signalaufgabe wird jeweils das Erreichen einer konstanten Extinktion abgewartet (Impulsversuch $E_\lambda = 0$; Sprungversuch $E_\lambda = \text{max. Extinktion bei gewählter Konzentration}$). Nach Beenden des Sprungversuchs wird der Zulaufstrom wieder auf Wasser zurückgeschaltet und der Reaktor bei 10 mL/min gespült bis die Extinktionswerte wieder Null erreichen. Die erhaltenen Extinktionswerte und die dazugehörigen Zeiten werden in einer Excel-Tabelle gespeichert. Durch erneute Betätigung des Schalters können beliebig viele Wiederholungsmessungen durchgeführt werden.

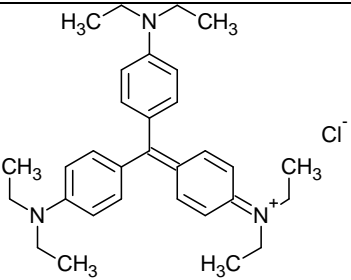
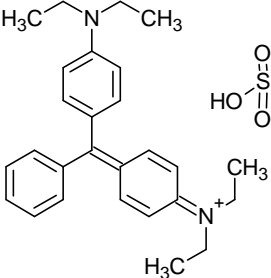
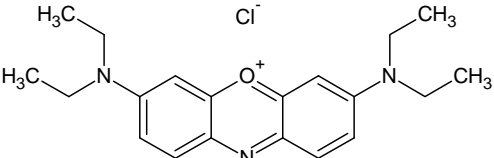
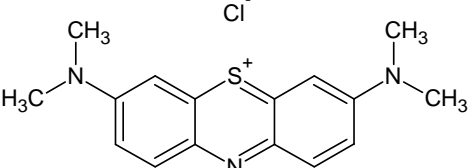
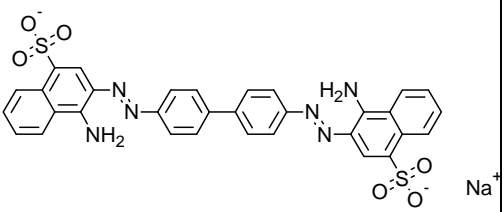
Die Excel-Tabelle wird mit der Software Mathematica (Wolfram Research, Champaign, USA) eingelesen und die im nächsten Kap. 4.2 beschriebene Auswertung wird durchgeführt.

3.4 Eingesetzte Medien

Als kontinuierliches Medium wurde für die Messungen der Verweilzeitverteilungen in dieser Arbeit ausschließlich destilliertes Wasser verwendet. Zur Vermeidung störender Adsorptionseffekte wurde das Wasser im Rahmen der Methodenoptimierung, wie in Kap. 4.1.1 beschrieben, mit 0,1 M H_2SO_4 angesäuert.

Während der Auswahl eines geeigneten Tracers wurden verschiedene Farbstoffe getestet. Die Strukturformeln der Farbstoffe, deren Wellenlängen der Extinktionsmaxima und molaren Extinktionskoeffizienten sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Die Extinktionskoeffizienten wurden unter Anwendung des Lambert-Beerschen Gesetzes mit Hilfe der verfügbaren Daten aus [85], die dort in einem ähnlichen Konzentrationsbereich ermittelt wurden, berechnet.

Tabelle 3.1: Strukturformeln, Lage der Extinktionsmaxima und Extinktionskoeffizienten der als Tracersubstanz erprobten Farbstoffe

Farbstoff	Strukturformel	Extinktions- maximum (in Wasser) λ_{max} in nm	Extinktions- koeffizient ε (in Wasser) in L/(mol*cm)
Ethylviolett		596	$4,3 \cdot 10^4$
Brillantgrün		625	$10 \cdot 10^4$
Basic Blue 3		654	$7,7 \cdot 10^4$
Methylenblau		661	$8,0 \cdot 10^4$
Kongo Rot		497	$3,8 \cdot 10^4$

Die ersten beiden Farbstoffe, Ethylviolett und Brillantgrün, sind strukturell ähnlich und gehören zu der Gruppe der Triphenylmethanfarbstoffe. Die nächsten beiden Farbstoffe sind ebenso wie die vorher genannten kationisch, haben aber eine heterozyklische Grundstruktur mit einer endständigen alkylierten Amin-Gruppe am konjugierten π -System und einem konjugationsfähigen Schwefelatom beim Methylenblau (Phenothiazin) bzw. Sauerstoffatom beim Basic Blue 3 (Phenoxazin). Der letzte Farbstoff Kongo Rot ist ein Azofarbstoff mit zwei chromophor wirkenden Azogruppen ($R-N=N-R$). Sämtliche Farbstoffe wurden mit einer Reinheit von $> 97\%$ angegeben und ohne weitere Reinigung als wässrige Lösungen eingesetzt. Die Farbstoffe zeigen sehr unterschiedliche physikalische Wechselwirkungen zu verschiedenen Materialien und unterschiedliches Verhalten in Lösung (beispielsweise Aggregatbildung und damit verbundene Änderung der Extinktionsspektren), die theoretisch schwer vorausszusagen sind. Die Eignung der Farbstoffe und das spezifische Verhalten bei der hier beschriebenen spektroskopischen Messmethode wurden daher, wie in Kap. 4.1.1 diskutiert wird, weitgehend experimentell bestimmt und mit theoretischen Überlegungen untermauert.

4 Ergebnisse und Diskussion

Zur Charakterisierung der Verweilzeitverteilung in mikrofluidischen Bauteilen sind bis zur letztendlichen Generierung der erwünschten Verteilungskurven und Verteilungsparameter mehrere Schritte notwendig, deren Entwicklung in ihrer Gesamtheit Gegenstand dieser Arbeit ist. Der experimentellen Durchführung der Messungen folgt eine aufwändige Datenauswertung, deren erfolgreiche Anwendung die notwendigen Daten für eine Charakterisierung der Verweilzeitverteilung liefert. Die Ergebnisse dieser Arbeit gliedern sich daher in drei wesentliche Teile. Zunächst wird die Entwicklung und Optimierung der Messmethode beschrieben, die eine möglichst exakte und wiederholbare Bestimmung der Messkurven als Ergebnis haben soll. Anschließend werden die entwickelten Methoden zur Datenauswertung und deren zentraler Bestandteil, die Entfaltung der Messsignale, beschrieben, angewendet und bewertet. Im dritten Teil werden einige ausgesuchte und zuvor beschriebene mikrofluidische Bauteile bezüglich ihrer Verweilzeitverteilung charakterisiert und verglichen.

4.1 Experimentelle Auslegung und Optimierung der Charakterisierungsmethode

Für die experimentelle Erfassung der Verweilzeitverteilung sollte die klassische Input-Response-Technik verwendet werden, bei der ein Tracer eingesetzt wird, der mit einer geeigneten Messtechnik in geringen Konzentrationen nachweisbar sein muss. Der wesentliche Messaufbau und die allgemeine Versuchsdurchführung wurden im vorangegangenen Kapitel kurz beschrieben. Im Folgenden werden die Maßnahmen im Detail beschrieben, die notwendig sind, damit die Messmethode möglichst universell einsetzbar ist und mikrofluidische Bauteile unterschiedlicher Bauart zuverlässig charakterisiert werden können.

4.1.1 Auswahl der Messtechnik und des Tracers

Ein idealer Tracer ist ein Stoff, der sich in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften nicht von dem kontinuierlichen Stoffstrom, in den er injiziert wird, unterscheidet. Da sich nur gleiche Stoffe völlig gleich verhalten und daher eine Unterscheidung unmöglich ist, ist es auch praktisch nicht möglich, einen idealen Tracer zu finden. Einem idealen Tracer nahe kommen radioaktive Isotope, die hier aber aus

sicherheitstechnischen und logistischen Gründen ausgeschlossen werden. Häufig eingesetzte Alternativen sind Farbstofftracer und leitfähige Tracer.

Zu Beginn der Arbeiten wurde mit leitfähigen Tracern experimentiert. Kommerziell waren aber keine Leitfähigkeitsmesszellen verfügbar, die mit mikrofluidischen Bauteilen ausreichend kompatibel gewesen wären. Sicherlich ist es mit modernen Fertigungsverfahren möglich, Elektroden für Leitfähigkeitsmessungen direkt in eine Mikrostruktur zu integrieren, aber eine Austauschbarkeit der Bauteile bzw. der Einsatz kommerzieller mikrofluidischer Bauteile wäre bei diesem Ansatz nicht möglich. Eine weitere Möglichkeit wäre, die Elektroden in die Anschlüsse des Reaktors zu integrieren. Dieser Ansatz wurde aber nicht weiter verfolgt, da eigene Möglichkeiten der Fertigung eines solchen Systems beschränkt waren und des Weiteren mit einem solchen System nur Messungen außerhalb des mikrofluidischen Bauteils möglich wären.

Eine deutlich flexiblere Einsatzmöglichkeit bietet die Verwendung eines Farbstofftracers und die damit verbundene Verwendung von Absorptionsspektroskopie für die Konzentrationsmessung. Mit faseroptischen Systemen lassen sich sehr flexible Aufbauten realisieren. Für die Konzentrationsmessung an verschiedenen Messstellen können sowohl Durchflusszellen als auch Reflexionssonden eingesetzt werden.

Grundsätzlich ist eine Vielzahl verschiedener Farbstoffe verfügbar und als Tracersubstanz einsetzbar. Aufgrund sehr unterschiedlicher, oft polarer oder unpolarer Substituenten an den chromophoren Gruppen können Farbstoffe sehr flexibel bezüglich des eingesetzten Lösungsmittels und anderer eingesetzter Werkstoffe (z.B. Reaktormaterial, Kapillaren usw.) verwendet werden.

Bei ersten Verweilzeitmessungen mit dem Farbstoff Ethylviolett als Tracer wurde starkes Tailing beobachtet. Dies bedeutet, dass die Verweilzeitkurve beispielsweise bei Impulsversuchen nur sehr langsam wieder auf die Basislinie zurückgeht. Dieses Verhalten ist in Abb. 4.1 anhand eines vergrößerten Ausschnitts dargestellt. Die gezeigte Messung und alle weiteren in diesem Kapitel gezeigten Beispielmessungen wurden mit dem aus Glas gefertigten Stegmischer (Abb. 3.1), einer angeschlossenen Teflonkapillare und einem Injektionsvolumen von 1 μL durchgeführt. Die in Abb. 4.1 dargestellte schwarze Kurve ist das theoretische Verhalten eines laminaren Strömungsrohres und soll hier nur zur Veranschaulichung der Auswirkung des Tailings dienen. Bei idealen Versuchsbedingungen sollten die beiden Kurven im hinteren Bereich zusammenlaufen.

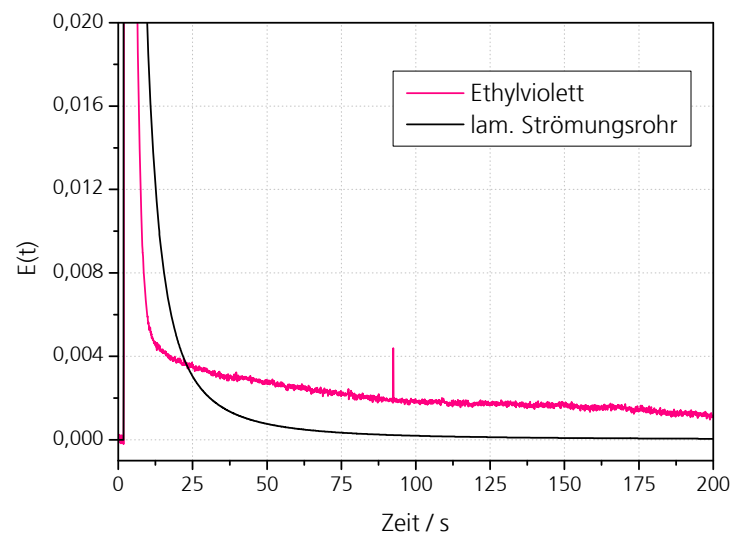


Abb. 4.1: Tailing beim Impulsversuch mit Ethylviolett als Tracer

Nach Integration der Verweilzeitverteilungskurve $E(t)$ zur Ermittlung der Verweilzeitsummenkurve $F(t)$ wird der negative Einfluss des Tailings auf die Messkurven noch deutlicher. Dies ist in Abb. 4.2 dargestellt. Nach dem anfänglichen steilen Anstieg knickt die Kurve ab und nähert sich aufgrund der geringen Steigung der Verweilzeitverteilungskurve im Tailing-Bereich nur langsam dem Endwert $F(t)=1$ an, der fälschlicherweise erst bei Abbruch des Versuchs erreicht wird.

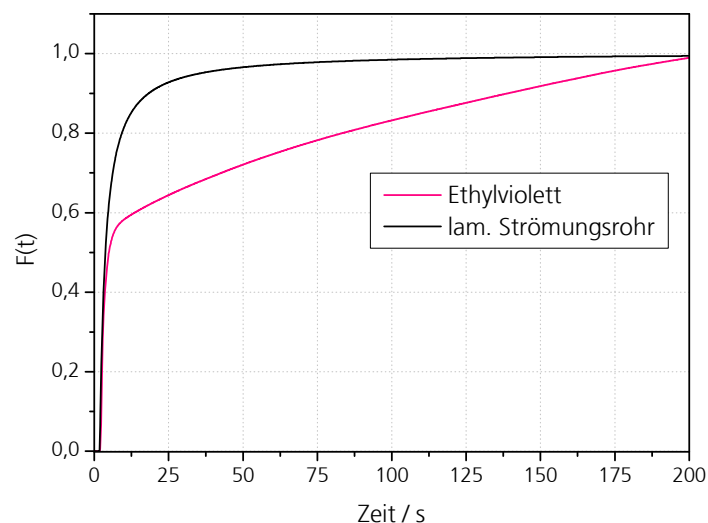


Abb. 4.2: Auswirkungen des Tailings auf die Verweilzeitsummenfunktion beim Impulsversuch nach Integration

Der Grund für das auftretende Tailing ist die Adsorption des Farbstoffes an den im Versuchsaufbau eingesetzten Kapillaren und Reaktormaterialien. Dies ist sehr deutlich an der Verfärbung der Innenwandung der Kapillaren und auch der Verfärbung beispielsweise von Mikrostrukturen in Glasbauteilen erkennbar. Der an den Wandungen adsorbierte Farbstoff wird nur sehr langsam abgespült, was zu dem in Abb. 4.1 gezeigten Kurvenverlauf führt.

Die möglichen Gründe für die Adsorption des Farbstoffes sind vielfältig und aufgrund des sehr hohen Oberfläche/Volumen-Verhältnisses in mikrofluidischen Strukturen sehr bedeutend. Viele Farbstoffe sind kationisch, was in Abhängigkeit von der Polarität beispielsweise zu starker Wechselwirkung aufgrund der im neutralen pH-Bereich grundsätzlich negativ geladenen Oberfläche bei Glasbauteilen führen kann. Die in der Mikroreaktionstechnik eingesetzten Silikatgläser (z.B. Borosilikatglas) bestehen aus einem nahgeordneten Netzwerk von SiO_4 -Tetraedern, welches durch zusätzliche Metalloxide, beispielsweise Alkali- und Erdalkalioxide, gestört ist. Überschüssige Kationen sind dabei in dem SiO_4 -Netzwerk eingefangen und so relativ schwach gebunden. Diese Kationen können durch kationische Farbstoffmoleküle in einer Art Ionenaustauschprozess partiell substituiert werden und so einen Rückhalt der Farbstoffe verursachen. Bei Versuchen mit sehr glatt polierten Kanälen in mikrofluidischen Strukturen aus Quarzglas, welches grundsätzlich deutlich weniger Fremdmetalle enthält, wurde deutlich geringere Retention von Farbstoffen beobachtet. Beim Einsatz von mechanisch oder nasschemisch strukturierten Mikrokanälen wurde aber auch bei Quarzglas eine signifikante Adsorption der Farbstoffe beobachtet. Dies wird auf größere Oberflächenrauigkeiten und Mikrorisse zurückgeführt, die zwangsläufig bei der Strukturierung entstehen und in die die Farbstoffe eingelagert werden können.

Der Versuch, die erwähnten Effekte durch Einsatz eines anderen Farbstoffs zu vermeiden, kann andererseits dazu führen, dass dieser Farbstoff an der unpolaren Wandung der eingesetzten Kapillaren haftet. Da diese möglichen Effekte theoretisch schwer vorherzusagen sind, wurde eine experimentelle Versuchsreihe durchgeführt, bei der verschiedene verfügbare Farbstoffe im Bezug auf die eingesetzten Materialien getestet wurden. In einer Vorauswahl wurden Farbstoffe ausgewählt, die gut in unpolaren Lösungsmitteln und nicht gut in Wasser löslich sind. Dadurch sollten sehr polare Farbstoffe vermieden werden, die stark in den am häufigsten verwendeten Glasbauteilen adsorbieren würden. Ein weiteres Kriterium für die Auswahl eines Tracer-Farbstoffs ist die Extinktion der Farbstoffe im sichtbaren Bereich des Lichts, die bei niedriger Konzentration möglichst hoch sein sollte. Fünf Farbstoffe wurden ausgewählt und auf ihre Eignung als Tracer-Substanz hin untersucht. Die Strukturformeln, Lage der

Extinktionsmaxima und die Extinktionskoeffizienten beim Absorptionsmaximum der ausgewählten Farbstoffe sind in Kap. 3.4, Tabelle 3.1 aufgelistet-

Die Verläufe der aus den Messergebnissen berechneten $E(t)$ -Kurven sind in Abb. 4.3 dargestellt. In den Diagrammen ist zum Vergleich außerdem der theoretische Verlauf für das laminare Strömungsrohr enthalten. In Abb. 4.3 ist zu erkennen, dass die Funktionsverläufe bei Einsatz von Methylenblau und Basic Blue 3 dem Verlauf des laminaren Strömungsrohrs am ähnlichsten sind. Für die noch zu beobachtende Abweichung der Kurvenverläufe sind größtenteils Diffusionseffekte verantwortlich, die im Modell des laminaren Strömungsrohrs nicht berücksichtigt werden. Zudem sind auch hier leichte Adsorptionseffekte nicht auszuschließen. Die Verläufe der Verweilzeitdichtefunktionen, die mit Kongo Rot und Ethylviolett bestimmt wurden, weichen am deutlichsten vom Verhalten des laminaren Strömungsrohrs ab. Wie aus Abb. 4.3 ersichtlich ist, zeigt sich hier das Tailing besonders ausgeprägt. Die Verweilzeitdichtefunktionen erreichen die Basislinie bis zum Ende des Versuchs nicht mehr. Dies lässt bei beiden Farbstoffen auf signifikante Adsorptionseffekte in den Kapillaren und der Mikrostruktur schließen. Bei Einsatz von Kongo Rot bleibt der Kurvenverlauf nach ca. 5 s Versuchsdauer auf einem konstanten Wert von 0,01. Es wird eine irreversible Adsorption des Farbstoffs beobachtet. Der Farbstoff lässt sich nicht mehr aus den deutlich rot eingefärbten Kapillaren spülen. Da die Extinktionskoeffizienten im Absorptionsmaximum von Kongo Rot und Ethylviolett ohnehin am niedrigsten sind, wurde der Einsatz dieser beiden Farbstoffe für die Verweilzeitmessungen ausgeschlossen.

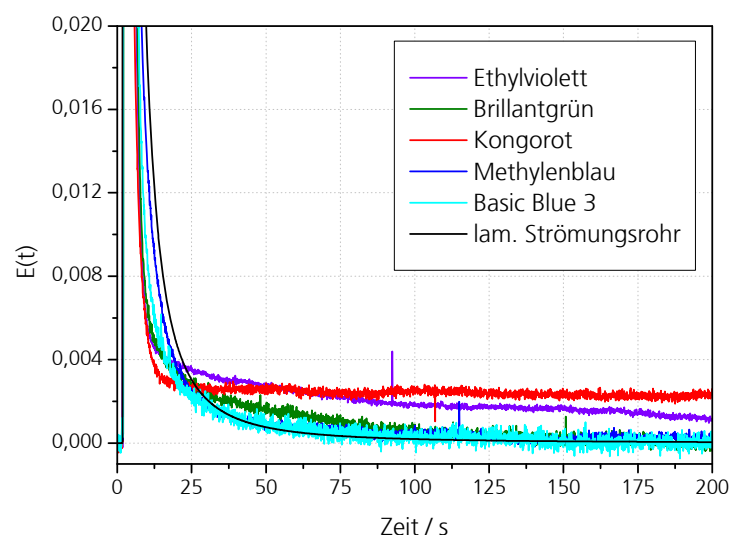


Abb. 4.3: Verläufe der $E(t)$ -Funktionen unter Einsatz verschiedener Farbstoffe beim Impulsversuch (Tailing-Bereich, Injektionsvolumen: 1 μL bei $\dot{V}=0,5$ mL/min)

Abweichend vom Ergebnis des Impulsversuchs deuten die in Abb. 4.4 dargestellten Verläufe der Verweilzeitsummenfunktionen des Sprungversuchs auch unter Einsatz von Brilliantgrün auf Adsorptionseffekte hin. Für eine bessere Vergleichbarkeit sind die Kurven über die dimensionslose Zeit θ aufgetragen. Der Funktionsverlauf beim Einsatz von Brilliantgrün ist etwas flacher als die mit Kongo Rot, Methylenblau und Basic Blue 3 erzielten. Zusammenfassend aus den Ergebnissen des Sprung- und Impulsversuchs kann festgehalten werden, dass ausgeprägte Adsorptionseffekte bei Kongo Rot, Brilliantgrün und Ethylviolett beobachtet werden. Aus der Betrachtung der Funktionsverläufe ergibt sich, dass die beiden chemisch sehr ähnlichen Farbstoffe Basic Blue 3 und Methylenblau bezüglich der Verringerung von Adsorptionseffekten am besten als Tracer-Substanzen geeignet sind.

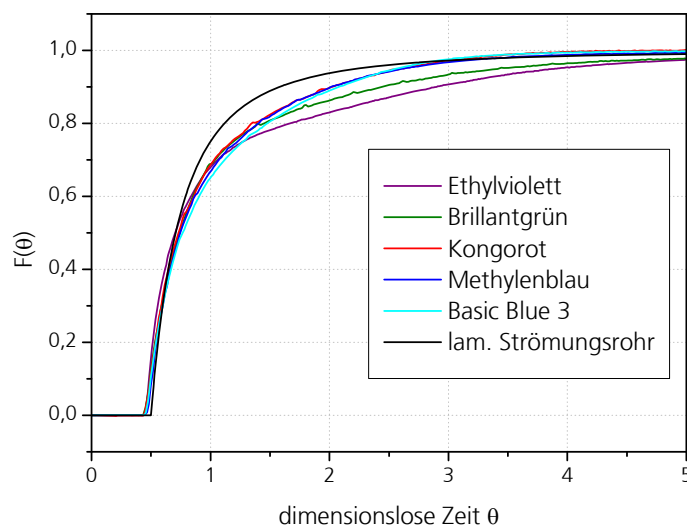


Abb. 4.4: Verläufe der $F(\theta)$ -Funktion unter Einsatz verschiedener Farbstoffe beim Sprungversuch (Injektionsvolumen: 1 μL bei $\dot{V} = 0,5 \text{ mL/min}$)

Auch bei der Verwendung von Basic Blue 3 und Methylenblau kann bei Messungen an Glasbauteilen geringe Adsorption des Farbstoffes beobachtet werden. Durch Zugabe einer geringen Menge an Schwefelsäure kann dies gänzlich verhindert werden. Es wird angenommen, dass die Protonen der Schwefelsäure die negative Ladungsdichte der Glasoberfläche herabsetzen und somit die Wechselwirkungen mit den positiven Partialladungen von Basic Blue 3 und Methylenblau unterdrücken. Diese Wirkung wurde beispielsweise in [86] untersucht. Eine chemische Veränderung des Farbstoffes durch Zugabe der Schwefelsäure wird ausgeschlossen, da sich das Absorptionsspektrum dabei nicht ändert.

Ein weiterer Aspekt bei der Auswahl eines geeigneten Tracers ist das Verhalten der Farbstoffe in Lösung. Ionoide organische Farbstoffe können in Wasser dimerisieren bzw.

aggregieren, was eine deutliche Veränderung des Absorptionsverhaltens zur Folge haben kann. Da diese Effekte konzentrationsabhängig sind, kann dies beispielsweise nichtlineare optischen Koeffizienten zur Folge haben, was für den vorliegenden Einsatzzweck hinderlich wäre. Ein direkter theoretischer Vergleich verschiedener Farbstoffe bezüglich der Neigung zur Aggregatbildung bzw. Dimerisierung ist schwierig und umfangreichere Studien, die mehrere Farbstoffe einbeziehen, wurden erst in neuerer Zeit, u.a. aufgrund des zunehmenden Interesses an der Selbstorganisation molekularer Bausteine, veröffentlicht [87, 88]. Studien, in denen einzelne Farbstoffe untersucht wurden [87, 89, 90], sind miteinander kaum vergleichbar, da die experimentellen Bedingungen sehr unterschiedlich sind. Zudem sind die ermittelten Gleichgewichtskonstanten der Dimerisierung fehlerbehaftet, da die Monomere bzw. Dimere im Gleichgewicht vorliegen und nicht isolierbar sind, die Spektren der Reinstoffe sich häufig nur geringfügig unterscheiden und nur durch Extrapolation unter Anwendung semiempirischer Ansätze bestimmt werden können [90]. Die bei der Tracer-Auswahl verbleibenden Farbstoffe Basic Blue 3 und Methylenblau sind in ihrer chemischen Struktur recht ähnlich. Aufgrund einer ausgeprägten Polychromie bei Methylenblau, auf die in einigen Literaturstellen verwiesen wird [90, 91], wurde der Farbstoff Basic Blue 3 für die Verweilzeitmessungen favorisiert. Zudem wurde für Basic Blue 3 in [87] eine recht niedrige Gleichgewichtskonstante der Dimerisierung bestimmt. Das Absorptionsverhalten von Basic Blue 3 wurde im Rahmen dieser Arbeit experimentell überprüft. Dazu wurden die Spektren im hier angewendeten Konzentrationsbereich systematisch analysiert. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die aufgenommenen Spektren auf eine Einheitsfläche normiert und überlagert. Die Spektren sind in Abb. 4.5 dargestellt. Wie aus dieser Darstellung ersichtlich wird, treten keine konzentrationsbedingten hypsochromen oder bathochromen Effekte (kurzwellige resp. langwellige Verschiebungen) auf. Ein geringfügiger hypochromer (intensitätsverringender) Effekt, der durch Aggregatbildung im betrachteten Konzentrationsbereich hervorgerufen werden könnte, kann aufgrund der geringen Abweichungen in den Extinktionsmaxima nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass die Abweichungen auf geringfügige Fehler bei der Normierung zurückzuführen sind, die aufgrund der unterschiedlichen Signal-Rauschverhältnisse und der daraus folgenden fehlerhaften Integration der Flächen resultieren. Ein Indiz dafür ist, dass die Extinktionsänderung in den Maxima nicht mit der Konzentration korreliert.

Aufgrund der in diesem Unterkapitel erläuterten Betrachtungen und gewonnenen Erkenntnisse zum Adsorptions- und Absorptionsverhalten der Farbstoffe, wurde der Farbstoff Basic Blue 3 für die vorliegende Anwendung als sehr gut geeignet bewertet und für alle weiteren Untersuchungen als Tracer eingesetzt.

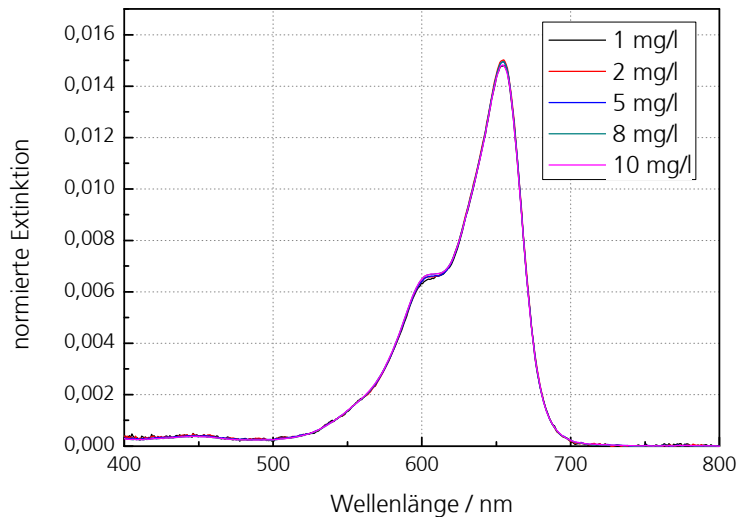


Abb. 4.5: Normierte Extinktionsspektren von Basic Blue 3 im Konzentrationsbereich 1 - 10 mg/L zur Überprüfung einer konzentrationsbedingten Änderung des Absorptionsverhaltens

4.1.2 Adaption der spektroskopischen Messtechnik an die mikrofluidischen Bauteile

Der spektrometrische Grundaufbau wurde in Kap. 3.2.2 gezeigt. Im Folgenden werden einige detaillierte Betrachtungen bezüglich der Anpassung der spektroskopischen Messtechnik behandelt. Dabei wurde besonders darauf geachtet, die Austauschbarkeit der mikrofluidischen Bauteile zu ermöglichen, um so zu gewährleisten, dass Bauteile, die von verschiedenen Herstellern aus verschiedenen Materialien und mit unterschiedlichen Abmessungen gefertigt werden, eingesetzt werden können. Für den Einsatz bei nicht-transparenten Reaktormaterialien sollten Durchflusszellen eingesetzt werden. Kommerziell erhältliche Durchflusszellen erwiesen sich für die Verweilzeitmessungen als nicht geeignet. Die fluidischen Kanäle innerhalb dieser Zellen werden üblicherweise mehrmals umgelenkt und der Strahlengang verläuft meistens in einem bestimmten Bereich über eine Strecke von 5-10 mm parallel zur Strömungsrichtung. Dies würde die Verweilzeitmessungen verfälschen, weil die Konzentration in diesem Bereich summiert würde und damit zu einer zusätzlichen, jedoch nicht fluidisch bedingten Verbreiterung der Verweilzeitverteilung führen würde. Für eine genaue Ermittlung des Konzentrationsverlaufs muss der Strahlengang senkrecht zur Strömungsrichtung ausgerichtet sein. Ein weiterer Nachteil der kommerziellen Durchflusszellen ist, dass beim Anschluss der Zellen an mikrofluidische Bauteile mit Hilfe von Kapillaren große Abstände zwischen der Messstelle und der eigentlichen Mischstruktur notwendig sind, die messtechnisch mit erfasst werden. Diese zusätzlichen Verbindungsstücke haben aufgrund der laminaren Strömung in der Kapillare ebenfalls einen Einfluss auf die Verbreiterung der

Verweilzeitverteilung. Dies stellt generell eine Beeinträchtigung bei der spektroskopischen Messung außerhalb des Bauteils dar, die aber bei nicht transparenten mikrofluidischen Bauteilen nicht vermieden werden kann. Um den entstehenden Fehler zu minimieren, ist es aber sehr wichtig, dass diese Abstände so gering wie möglich gehalten werden.

Aus den genannten Gründen wurden speziell für die Verweilzeitmessungen geeignete Durchflussszellen entwickelt. Die erste Generation der Durchflussszellen ist in Abb. 4.6 skizziert und ein Foto des Aufbaus ist in Abb. 4.7 abgebildet.

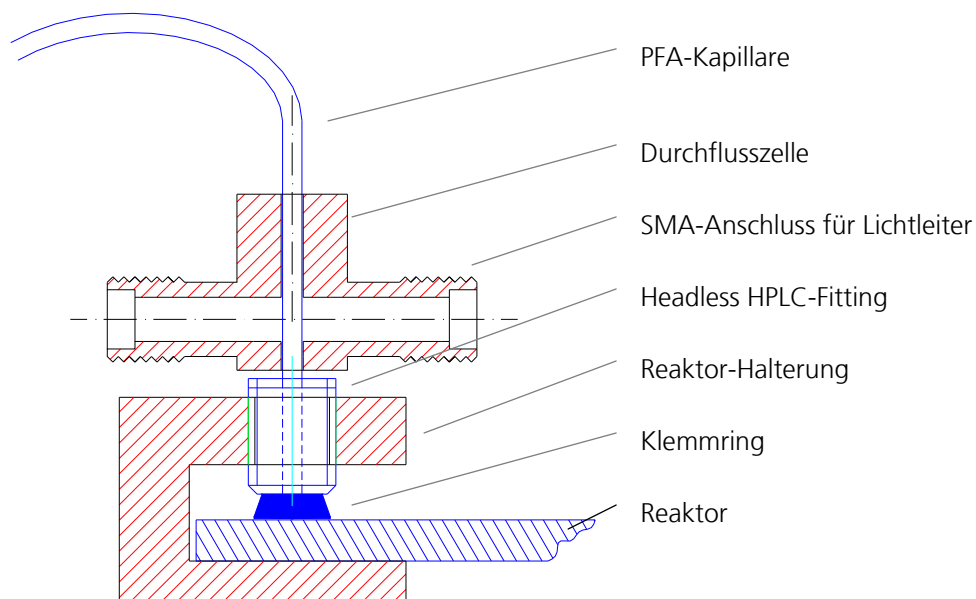


Abb. 4.6: Skizze der UV-Vis-Durchflussszellen (1. Generation) und ihres fluidischen Anschlusses an einen Mikroreaktor

Die Zellen können direkt über die zum fluidischen Anschluss verwendeten Kapillaren gezogen werden. Dadurch haben die Zellen keinerlei störenden Einfluss auf die Fluidodynamik innerhalb der Kapillaren. Als Kapillarmaterial wird PFA verwendet. Dieser Fluorkunststoff ist transparent und schwächt die Intensität des durchgehenden Lichts nur minimal. Die Lichtleitfasern werden über SMA-Anschlüsse seitlich angeschraubt und der Lichtweg ist daher senkrecht zur fluidischen Strömungsrichtung. Die Zuführungskapillaren werden bei plattenförmigen Mikroreaktoren mit Hilfe von U-förmigen Kunststoff- oder Aluminium-Halterungen und HPLC-Fittings durch Anpressen angeschlossen. Es werden spezielle Fittings verwendet, die keinen Schraubkopf haben (Typ Flangeless FlushNuts, Fa. Upchurch Scientific, USA) und aus diesem Grund sehr kurz sind. Auf diese Weise wird die Distanz zwischen der eigentlichen Messstelle und der Mikrostruktur so kurz wie möglich gehalten.

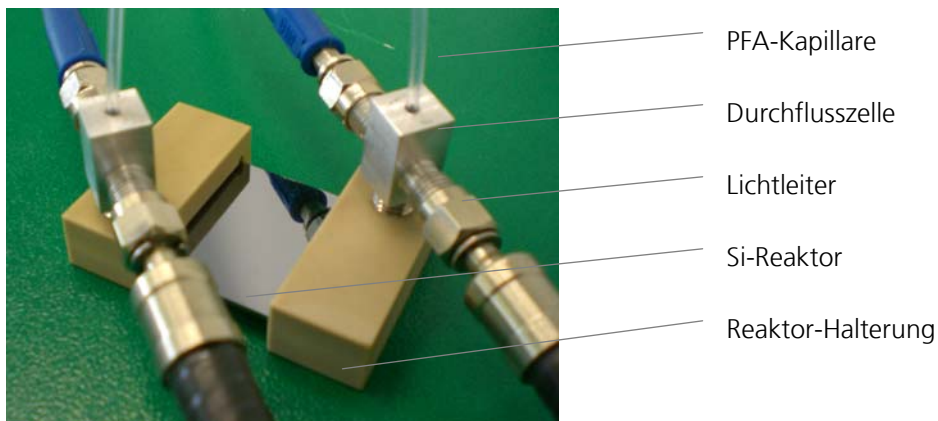


Abb. 4.7: Foto der Durchflussszellen mit angeschlossenem Mikroreaktor (hier: Silizium-Reaktor) und Lichtleitern

Bei den ersten Verweilzeitmessungen mit den gefertigten Messzellen zeigten die Spektren von Basic Blue 3 einen ungewöhnlichen Verlauf. Beispielsweise bei einer Messung mit einer Farbstoff-Ausgangskonzentration von 2 g/L und einem Volumenstrom von 0,5 mL/min konnte bei der Signalaufnahme am Reaktoreinlass eine ungleichmäßige Ausbildung des Spektrums beobachtet werden. Abb. 4.8 zeigt einzelne Spektren einer Messung zu unterschiedlichen Zeitpunkten, bei denen der im Folgenden beschriebene Effekt auftritt.

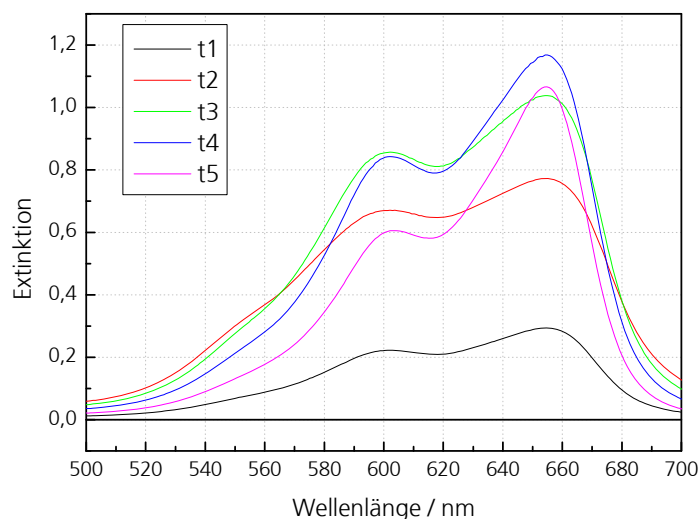


Abb. 4.8: Mit den Durchflussszellen (1. Generation) aufgenommene Spektren der Tracerlösung bei verschiedenen Zeiten am Reaktoreinlass

$t_1 - t_5$ sind dabei fünf aufeinander folgende Mess-Zeitpunkte im Abstand von 0,5 s. Bei der Aufnahme der Konzentrationsverläufe ist zu sehen, dass der Peak bei 660 nm noch ansteigt, während der Peak bei 600 nm schon am absinken ist (Abb. 4.8). Beispielsweise

ist zu beobachten, dass sich zwischen t_3 und t_4 das Verhältnis der Höhen der beiden Peaks bei 600 nm und 660 nm zueinander ändert.

Um diesen Effekt zu verdeutlichen, ist in Abb. 4.9 der normierte zeitliche Verlauf bei zwei verschiedenen Wellenlängen (615 nm und 660 nm) aufgetragen. Würde die Extinktion bei beiden Wellenlängen gleichermaßen dem Lambert-Beer'schen Gesetz folgen, müssten die Kurvenverläufe identisch sein. Wie in dem Diagramm deutlich zu sehen ist, treten bei den verschiedenen Wellenlängen deutliche Unterschiede auf.

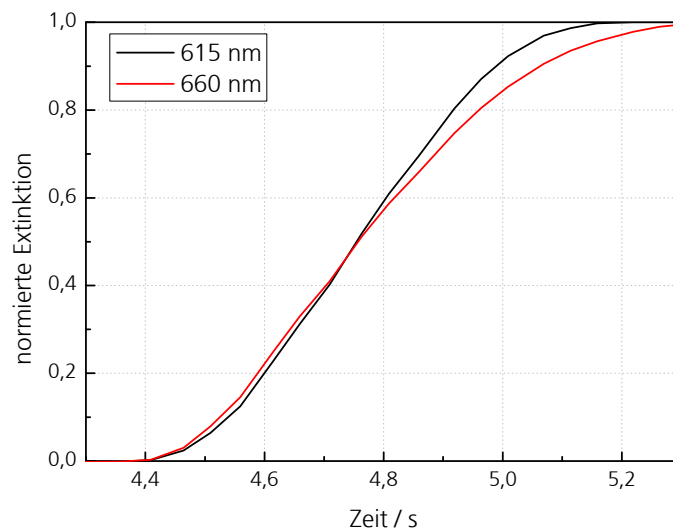


Abb. 4.9: Normierte Extinktionsverläufe einer zeitlichen Messung mit Basic Blue 3 bei zwei Wellenlängen

Ein farbstoffspezifischer Effekt, der wie im vorigen Kapitel beschrieben, eine Änderung des Absorptionsverhaltens bei Änderung der Konzentration (beispielsweise Änderung des Monomer-Dimer-Gleichgewichts) hervorrufen könnte, wird ausgeschlossen. Zum einen wurde experimentell in diesem Konzentrationsbereich keine Veränderung der Spektren beobachtet (Abb. 4.5) und zum anderen zeigen die Spektren in Abb. 4.8 nicht die für Basic Blue 3 typischen Änderungen bei Beeinflussung des Gleichgewichts, die beispielsweise in [87] gezeigt sind.

Zur Klärung der Ursache des gezeigten Verhaltens wurde deshalb das Messsystem auf verschiedene apparative Einflüsse getestet. Beispielsweise könnten eine Instabilität der Strahlungsquelle, die Trägheit des Detektors oder ein limitierter Datentransfer bei der Messwertverarbeitung diesen Effekt hervorrufen. Diese Einflüsse konnten jedoch als Fehlerquelle ausgeschlossen werden. Aus diesem Grund wurde die Durchflusszelle einem Redesign unterzogen.

Wie in der Skizze in Abb. 4.6 zu sehen ist, hat die Messzelle eine durchgehende Bohrung mit konstantem und relativ großem Durchmesser, in die die Lichtleiter gesteckt werden. Der aus den Lichtleitfasern austretende divergierende Lichtstrahl hat daher einen undefinierten Strahlengang, in dem die Kapillare durchstrahlt wird. Daher kann das zuvor diskutierte und in Abb. 4.8 und Abb. 4.9 dargestellte Verhalten durch statistische optische Streuungs- oder Reflexionseffekte begründet sein. In einer überarbeiteten Version der Durchflusszellen wurde daher eine zusätzliche Blende in den Strahlengang integriert. Außerdem wurden Kollimatorlinsen integriert, um die Divergenz des Lichtstrahls einzuschränken. Eine Skizze der überarbeiteten Durchflusszelle ist in Abb. 4.10 und ein Foto der an einen Reaktor angeschlossenen Zellen ist in Abb. 4.13 dargestellt.

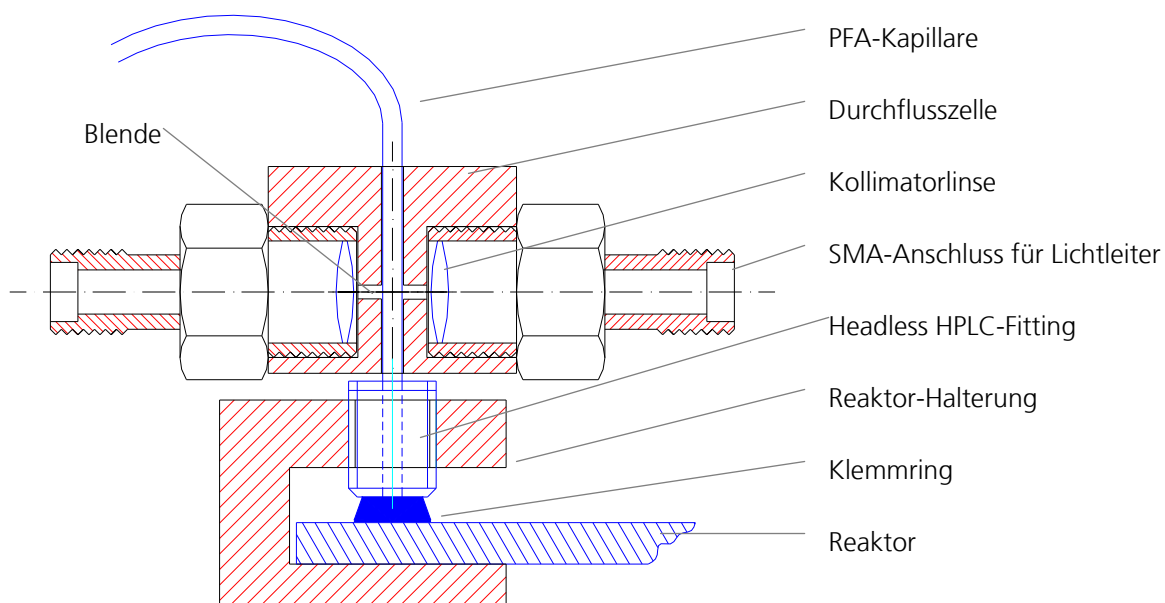


Abb. 4.10: Skizze der überarbeiteten UV-Vis-Durchflusszellen (2. Generation)

Mit den überarbeiteten Durchflusszellen wurden erneut Tests durchgeführt. In Abb. 4.11 sind wiederum normierte Extinktionsverläufe bei zwei verschiedenen Wellenlängen dargestellt, die bei den gleichen Versuchsparametern wie zuvor in Abb. 4.8 und Abb. 4.9 aufgenommen wurden. Wie in dem Diagramm zu erkennen ist, unterscheiden sich die Extinktionsverläufe nicht mehr. Somit konnten die unerwünschten und die Messungen beeinträchtigten Effekte mit den beschriebenen Redesign-Maßnahmen beseitigt werden.

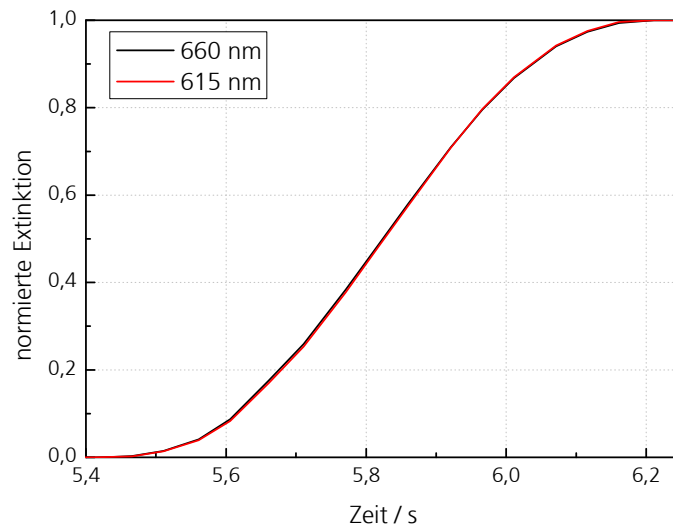


Abb. 4.11: Normierte Extinktionsverläufe einer zeitlichen Messung bei zwei Wellenlängen mit den überarbeiteten Durchflusszellen

Bei mikrofluidischen Bauteilen, die aus nicht transparenten Materialien (z.B. Edelstahl, Silizium, Kunststoffen) gefertigt sind, ist die spektroskopische Messung nur außerhalb des Bauteils mit den vorgestellten Durchflusszellen möglich. Bei Mikroreaktoren, die aus Glas gefertigt sind, bietet sich aufgrund der optischen Transparenz die zusätzliche Möglichkeit der direkten Transmissions- oder Reflexionsmessung innerhalb des Bauteils. In der Mikroreaktionstechnik und aus diesem Grund auch in dieser Arbeit kommt diesen Glas-Bauteilen aufgrund der sehr guten chemischen Resistenz und vielfältigen Fertigungstechniken große Bedeutung zu. Daher wurde ein weiterer Messaufbau für lokale inline-Messungen in transparenten Mikroreaktoren realisiert.

Der Einsatz von gewöhnlichen Lichtfasern für örtlich aufgelöste Transmissionsmessungen in Glasstrukturen hat sich wegen der aufwändigen und nicht robusten Positionierung der Fasern als ungeeignet erwiesen. Sinnvoller ist die Verwendung von Faserbündeln, die im gleichen Bauteil Licht einkoppeln und auslesen. Hierfür sind kommerziell erhältliche UV-Vis Reflexionssonden geeignet. Bei diesen Sonden sind in einem Edelstahlrohr sechs Glasfasern kranzförmig angeordnet, in welche das Licht der Strahlungsquelle eingekoppelt wird. Mittig innerhalb dieses Kranzes befindet sich eine weitere Glasfaser, die reflektiertes Licht über ein Y-Stück zum Detektor leitet. Dadurch muss nur eine Sonde an die zu messende Stelle, beispielsweise entlang eines mikrofluidischen Strömungskanals positioniert werden. Eine Skizze einer solchen Messstelle ist in Abb. 4.12 dargestellt.

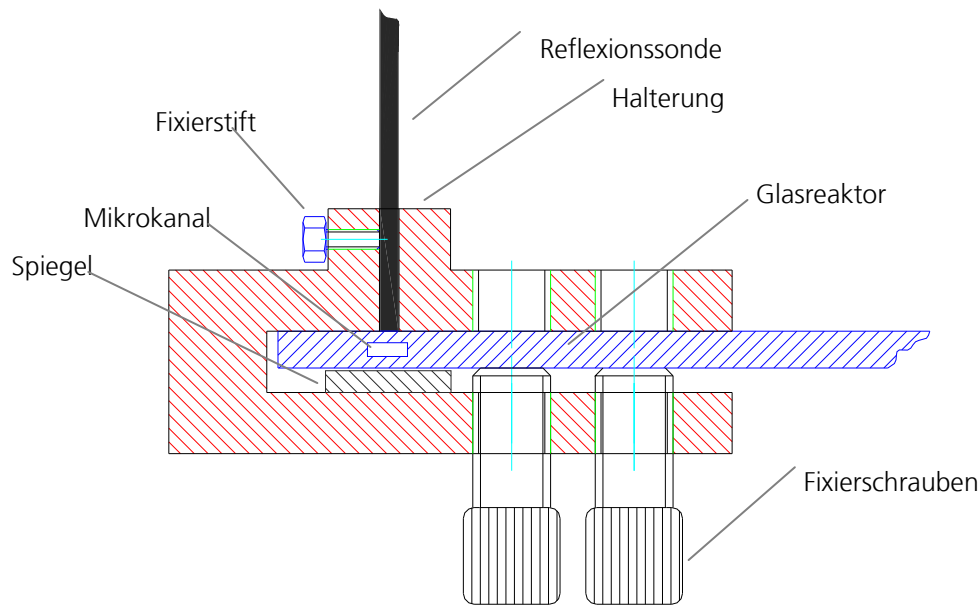


Abb. 4.12: Skizze einer Messstelle beim Einsatz von Reflexionssonden bei Glasbauteilen

Die eingesetzte Reflexionssonde (Typ FCR-7UV-200, Fa. Avantes, Eerbeek/NL) hat einen Durchmesser von 1,5 mm und wird in die dafür vorgesehene Bohrung der Halterung gesteckt und mit einem Stift fixiert. Der Glasreaktor kann zur Positionierung über den Mikrokanälen innerhalb der Halterung verschoben und mit UNF-Schrauben fixiert werden. An der Unterseite der Halterung gegenüber der Sonde ist ein Spiegel für die Reflexion des eingekoppelten Lichts angebracht. Folglich handelt es sich genau genommen um eine Transmissionsmessung mit zweifachem Probendurchgang. Außer der in Abb. 4.12 gezeigten individuell positionierbaren Halterung wurden noch weitere Halterungen konstruiert, die beispielsweise die Positionierung an verschiedenen Stellen bei langen mäandernden Reaktionskanälen vereinfachen. In Abb. 4.13 ist ein Foto eines Glasreaktors mit adaptierten Reflexionssonden und zusätzlich mit den zuvor vorgestellten Durchflusszellen dargestellt.

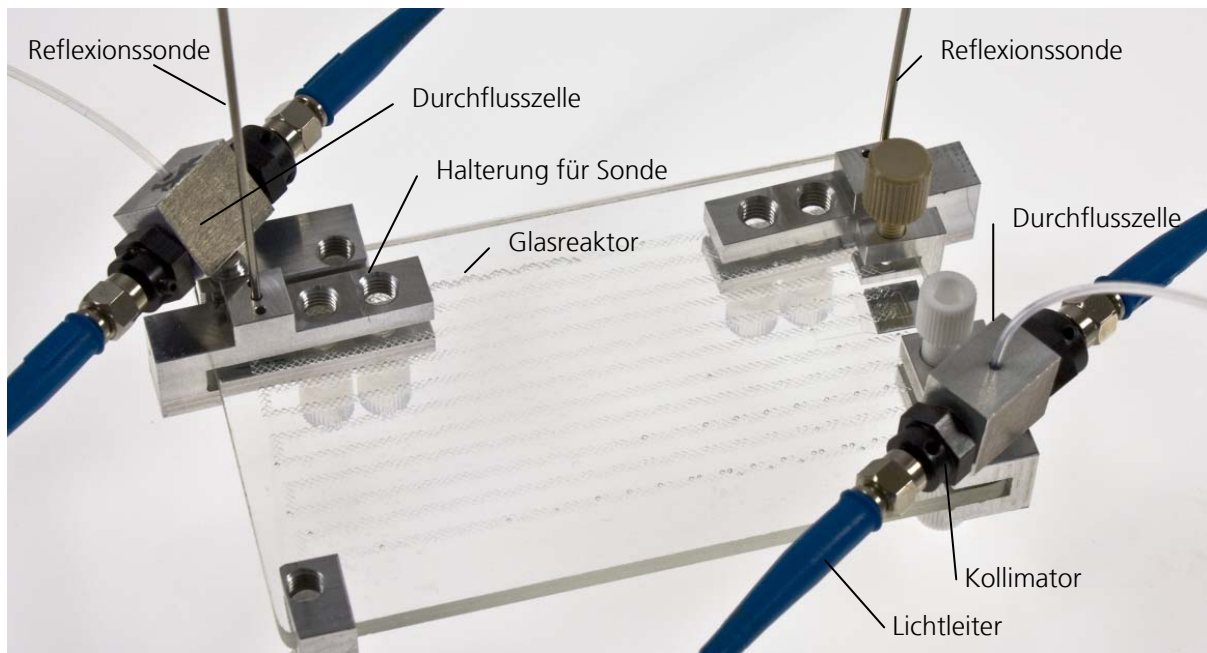


Abb. 4.13: Foto eines Messaufbaus mit einem Glasreaktor und angeschlossenen Reflexionssonden und Durchflussszellen

4.1.3 Kalibrierung der Absorptionsmessung

Als Tracer-Substanz wurde wie beschrieben hauptsächlich der Farbstoff Basic Blue 3 eingesetzt. Dessen Extinktionsspektrum wurde bereits in Abb. 4.5 dargestellt. Bei der Verweilzeitmessung wird ein Konzentrationsverlauf über die Zeit betrachtet. Die ermittelten Konzentrationen sind integrale Werte über den beleuchteten Querschnitt, die von der beleuchtungsseitigen Intensitätsverteilung und der lokalen Konzentrationsverteilung innerhalb der Kapillare bzw. dem fluidischen Kanal beeinflusst werden. Folglich könnten die gemessenen zeitlichen Konzentrationsverläufe auch durch die speziellen spektroskopischen Begebenheiten beeinträchtigt sein.

Die optische Anordnung und Geometrie sind an beiden benötigten Messstellen prinzipiell gleich und die daraus resultierenden Einflüsse werden im Rahmen der späteren Entfaltung eliminiert. Aufgrund der externen Signalaufgabe werden bereits deutlich verbreiterte Markierungssignale zeitlich vermessen. Diese weisen zwar in axialer Richtung über große Bereiche Konzentrationsgradienten auf, aber im für eine Messung relevanten (örtlichen und zeitlichen) Messfenster werden keine signifikanten (radialen und axialen) Konzentrationsgradienten erwartet. Eine konzentrationsbedingte Änderung des Absorptionsverhaltens konnte aufgrund der Betrachtungen im vorigen Kapitel ebenfalls ausgeschlossen werden. Aus den genannten Gründen wird daher keine durch die spektroskopische Messung bedingte Beeinträchtigung der Konzentrationsverläufe

erwartet, die nicht durch die spätere Entfaltung der Messsignale effektiv beseitigt würde.

Die Messkurven werden im Zuge der Datenauswertung normiert. Folglich ist der eigentliche Konzentrationswert nicht relevant und die gemessenen Extinktionen können direkt zur Normierung verwendet werden. Dabei muss aber sichergestellt sein, dass die Extinktion bei der eingesetzten Farbstoffkonzentration und Schichtdicke im linearen Bereich des Lambert-Beer'schen Gesetzes liegt. In Abb. 4.14 sind die Messdaten der Kalibration von Basic Blue 3 bei Verwendung der zuvor vorgestellten Durchflusszellen (Schichtdicke max. 0,8 mm) in einem Konzentrationsbereich von 0,5 - 20 mg/L dargestellt. Die maximale Konzentration und die damit verbundene maximale Extinktion sind dabei deutlich höher gewählt, als es für die Versuche notwendig ist. Wie in dem Diagramm zu sehen ist, ist der Zusammenhang durchweg linear. Bei den Verweilzeitmessungen, die in dieser Arbeit durchgeführt wurden, wurde die Farbstoffkonzentration immer so gewählt, dass Extinktionen <1 auftreten.

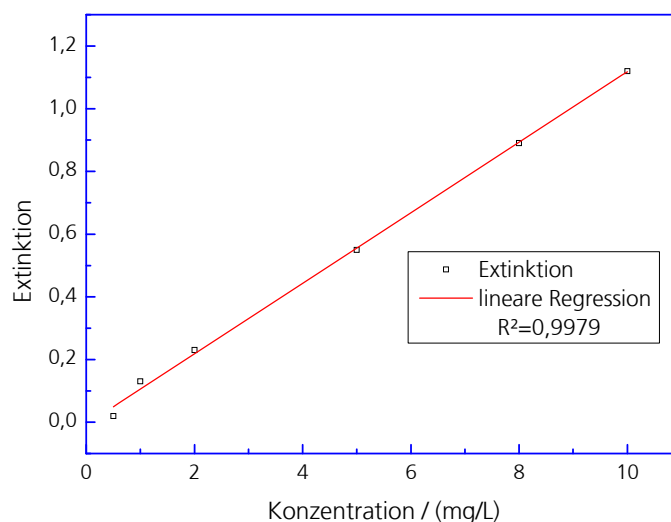


Abb. 4.14: Kalibrationsgerade von Basic Blue 3 bei $\lambda = 654 \text{ nm}$

4.1.4 Einflussfaktoren des fluidischen Aufbaus

Zur Ermittlung der Verweilzeitverteilung ist eine instationäre Messmethode notwendig, die aber idealerweise den stationären Strömungszustand nicht stören sollte. Dadurch kommt dem fluidischen Aufbau eine große Bedeutung zu.

Wie bereits bei der Übersicht des fluidischen Messaufbaus in Kap 3.2.1 zu sehen war, sind zur Erzeugung der Markierungssignale zwei Fluid-Ströme notwendig, einer mit Wasser und einer mit der Tracer-Lösung. Grundsätzlich werden Spritzenpumpen zur pulsationsfreien Erzeugung der Ströme verwendet. Für den Wasserstrom wurde anfangs

eine einfache Pumpe des Typs 540200 (Fa. TSE Systems GmbH, Bad Homburg) eingesetzt. Die Wiederholbarkeit der Messungen war jedoch nicht zufriedenstellend. Nach verschiedenen apparativen und experimentellen Maßnahmen, die nicht zur erwünschten Verbesserung der Wiederholbarkeit führten, wurde die Spritzenpumpe durch eine deutlich hochwertigere Pumpe des Typs 500D (Teledyne Isco Inc., Nebraska/USA) ersetzt, die über einen großen Druckbereich sehr exakte Förderströme liefert. In Abb. 4.15 sind zwei Diagramme mit jeweils drei Wiederholungsmessungen (Eingangs- und Ausgangssignal) bei gleichem Volumenstrom (0,5 mL/min), gleicher Tracermenge (1 μ L) und gleicher Tracer-Ausgangskonzentration (2 g/L) unter Einsatz der verschiedenen Pumpen dargestellt.

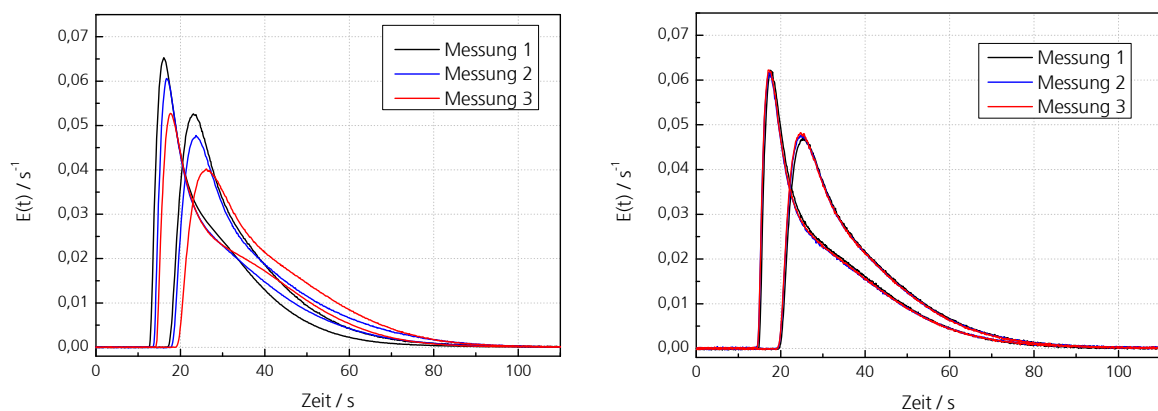


Abb. 4.15: Gemessene Eingangs- und Ausgangssignale von Wiederholungsmessungen mit (links) der Spritzenpumpe Typ 540200 (TSE Systems) und (rechts) der Spritzenpumpe Typ 500D (Teledyne Isco)

Die Wiederholungsmessungen mit der Pumpe des Typs 540200 (Abb. 4.15, links) zeigen starke Unterschiede im Bezug auf die Form und Höhe der Verweilzeitkurven und im Tailingbereich sind ebenfalls deutliche Unterschiede erkennbar. Die Wiederholbarkeit der Messungen konnte mit der Pumpe des Typs 500D (Abb. 4.15, rechts) deutlich verbessert werden.

Die Störsignalaufgabe ist mit einer kurzen Strömungsunterbrechung verbunden. Nach dem Ventil-Schaltvorgang sollten sich die Strömungsbedingungen schnellstmöglich wieder normalisieren. Dies erfolgt mit der hochwertigeren Pumpe deutlich schneller, und generell wird beim Einsatz dieser Pumpe ein konstanter Förderstrom beobachtet.

Für die Schaltung der Fluid-Ströme wird ein elektrischer Ventilantrieb des Typs EH (Valco Instruments, Houston/USA) verwendet. Der Ventilantrieb kann mit verschiedenen Ventilaufsätzen ausgestattet werden. Für die hier durchgeführten Arbeiten wurden zwei verschiedene Ventiltypen eingesetzt, die zur Realisierung verschiedener

Markierungssignale auf unterschiedliche Weise geschaltet wurden. Für die Durchführung von Sprungversuchen wird ein 6-Port-Ventil verwendet, mit dem in einem Schaltvorgang von dem kontinuierlichen Medium (Wasser) zur Tracerlösung gewechselt wird. Dasselbe Ventil kann auch zur Aufgabe eines Impulses verwendet werden. Dazu wird nach dem Umschalten auf Tracerlösung nach einer definierten Wartezeit (i.A. 100 ms) wieder auf das kontinuierliche Medium zurück geschaltet. Für den gesamten Injektionsvorgang sind also zwei Schaltvorgänge notwendig. Eine weitere Möglichkeit für die Impulsaufgabe ist die Verwendung eines Injektionsventils mit interner Probeschleife. Innerhalb des Ventilkopfes befindet sich ein Kanal mit definiertem Volumen. Bei den Verweilzeitversuchen wird diese Probeschleife kontinuierlich durchströmt. Bei einem Schaltvorgang wird das definierte Volumen in den kontinuierlichen Strom gedreht und von dem kontinuierlich fließenden Medium ausgespült. Daher ist hier für die Signalaufgabe nur ein Schaltvorgang notwendig. Die verschiedenen Schaltszenarien sind in Abb. 4.16 skizziert.

Die Ventilschaltung wird mit einem Schalter ausgelöst, von dem ein zusätzliches Triggersignal an das Spektrometer ausgegeben wird, welches die zeitliche Messung startet. Damit ist ein definierter gemeinsamer Startpunkt für beide Messkanäle (Eingangs- und Ausgangssignal) gewährleistet. Sämtliche Schaltszenarien laufen automatisch ab und werden mit nur einem Schaltsignal ausgelöst. Welches Schaltszenario durchgeführt werden soll, wird bei dem hier verwendeten Ventil zuvor über eine Programmierung einer seriellen Schnittstelle definiert.

Die Störsignalaufgabe mit dem Schaltventil ist mit einer Unterbrechung der kontinuierlichen Strömung verbunden. Auch wenn ein sehr schnelles Ventil mit einer sehr kurzen Schaltzeit von ~ 115 ms verwendet wurde, musste trotzdem geprüft werden, ob die Strömungsunterbrechung einen negativen Einfluss auf die Verweilzeitmessung hat. Bei der Impulsaufgabe mit dem 6-Port-Ventil (Abb. 4.16, links) sind zwei Schaltvorgänge und eine Wartezeit notwendig, während der Impuls bei der Verwendung des Ventils mit interner Probeschleife (Abb. 4.16, Mitte) nur mit einem Schaltvorgang aufgegeben wird. Würden die Schaltvorgänge die Messungen verfälschen, müsste der negative Einfluss beim Einsatz des 6-Port-Ventils aufgrund der dreimal so langen Strömungsunterbrechung deutlich ausgeprägter sein.

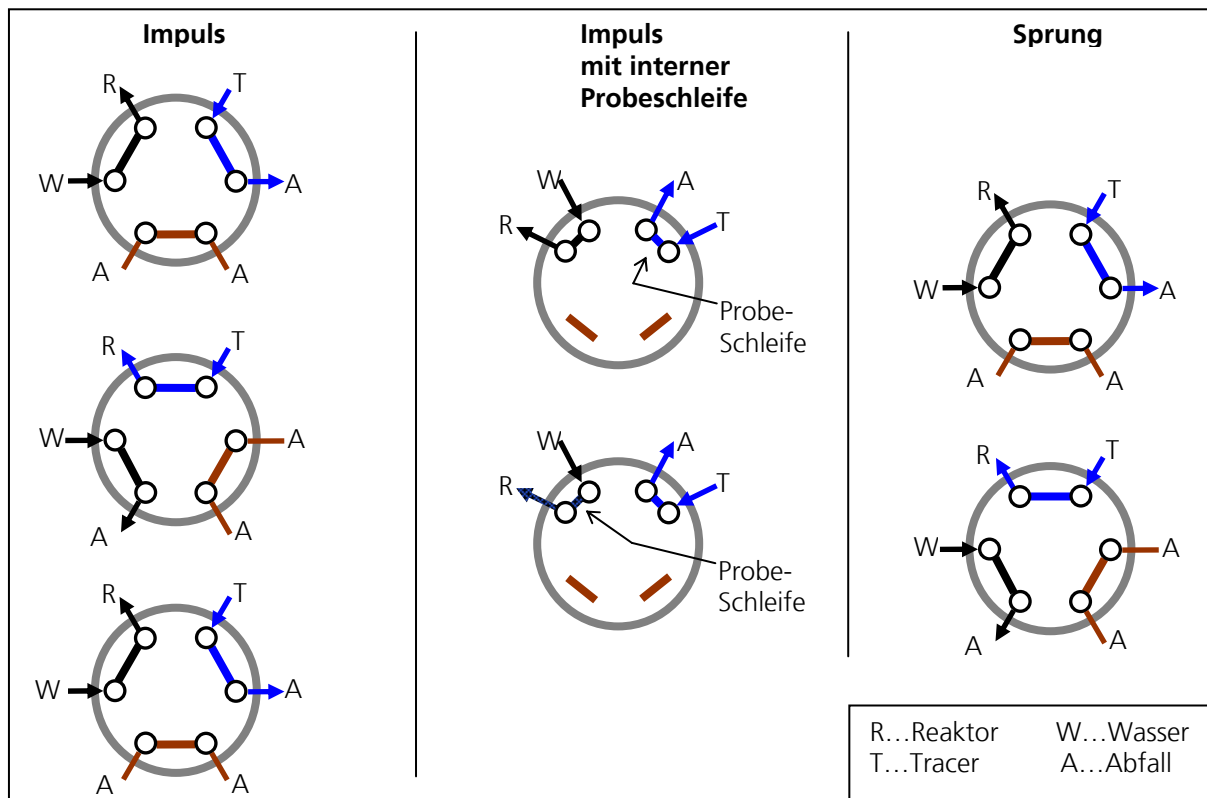


Abb. 4.16: Schaltszenarien zur Realisierung verschiedener Störsignale (Die einzelnen Positionen während eines Schaltvorgangs sind untereinander angeordnet)

In Abb. 4.17 sind die berechneten (und mittels einer Modellanpassung bereits entfalteten) Verweilzeitverteilungen aus Messungen mit den beiden unterschiedlichen Ventilen und den damit verbundenen unterschiedlichen Schaltvorgängen dargestellt. Der Volumenstrom (1,0 mL/min) und der verwendete Mikroreaktor (ST-Mischer/LTF) waren bei allen Messungen gleich. Die Verweilzeitkurven zeigen bezüglich der Lage eine gute Übereinstimmung. Es sind aber Abweichungen primär in den Maxima der Verteilungen sichtbar, die aber größenordnungsmäßig im üblichen Bereich für die Auswertung von Wiederholungsmessungen von sehr schiefen Verteilungen unter Anwendung eines empirischen 4-Parameter-Modells liegen (die speziellen Begebenheiten und auftretenden Abweichungen beim Einsatz der verschiedenen Modelle bei der Entfaltung im Zeitbereich werden in Kap. 4.3.2 diskutiert).

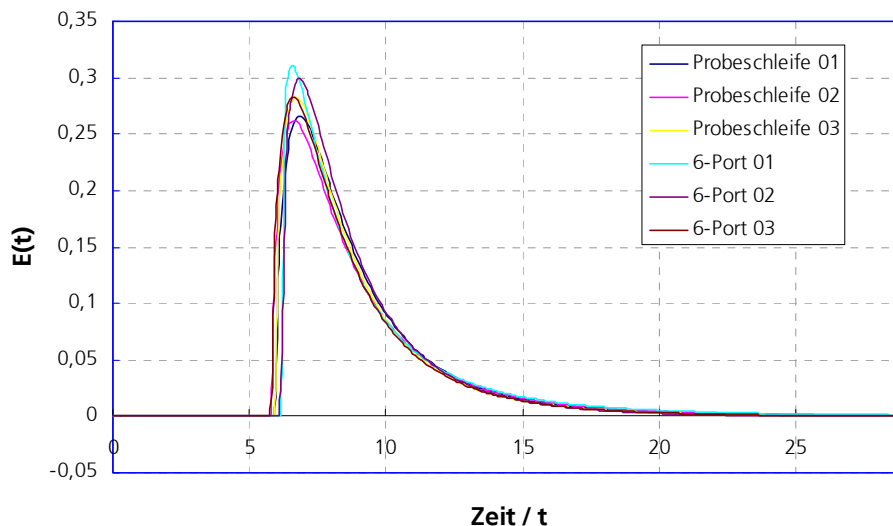


Abb. 4.17: Ermittelte Verweilzeitverteilungen aus Experimenten mit verschiedener Art der Störsignalaufgabe unter gleichen Versuchsbedingungen

Wie anhand des Versuchsaufbaus in Abb. 3.8 zu sehen ist, ist der betrachtete Mikroreaktor über eine Kapillare mit dem Ventil verbunden. Diese Strecke wirkt als eine Art Puffer, so dass sich eine eventuelle Störung der Strömungsverhältnisse bis zum Eingang des Reaktors relaxiert und so wiederholbare Eingangssignale ermöglicht werden. Um zu verdeutlichen, dass die Abweichungen in Abb. 4.17 nicht durch die Art der Signalaufgabe hervorgerufen werden, wurden noch weitere Versuche mit deutlich längeren Schaltzeiten durchgeführt. Im Diagramm in Abb. 4.18 sind die berechneten Verweilzeitverteilungen mit Schaltzeiten bei der Signalaufgabe im Bereich 100 – 4.000 ms dargestellt. Bei Schaltzeiten im Bereich 100 – 200 ms werden vergleichbare Verweilzeitverteilungen erhalten. Ab einer Schaltzeit von 1.000 ms wird eine deutliche Verschiebung und Verbreiterung der Verweilzeitverteilung beobachtet, die bei 4.000 ms sehr ausgeprägt ist. Die Verschiebung zu kürzeren Verweilzeiten könnte durch einen Druckstoß begründet sein, der bei Öffnung des Strömungswegs nach abgeschlossenem Schaltvorgang auftritt und bei längerem Schaltvorgang intensiver ist. Die bei den Messungen in dieser Arbeit eingesetzten Schaltzeiten waren jedoch deutlich unter 1.000 ms. Daher folgt auch aus dieser Betrachtung, dass die Schaltvorgänge bei der Signalaufgabe keinen störenden Einfluss auf die Verweilzeitmessungen haben. Die meisten Messungen wurden mit Ventilen des Typs mit interner Probeschleife durchgeführt. Nur bei mikrofluidischen Bauteilen mit einem sehr kleinen Innenvolumen von $\ll 50 \mu\text{L}$ wurde eine $0,2 \mu\text{L}$ -Probeschleife eingesetzt und ansonsten eine Probeschleife mit $1 \mu\text{L}$ Volumen.

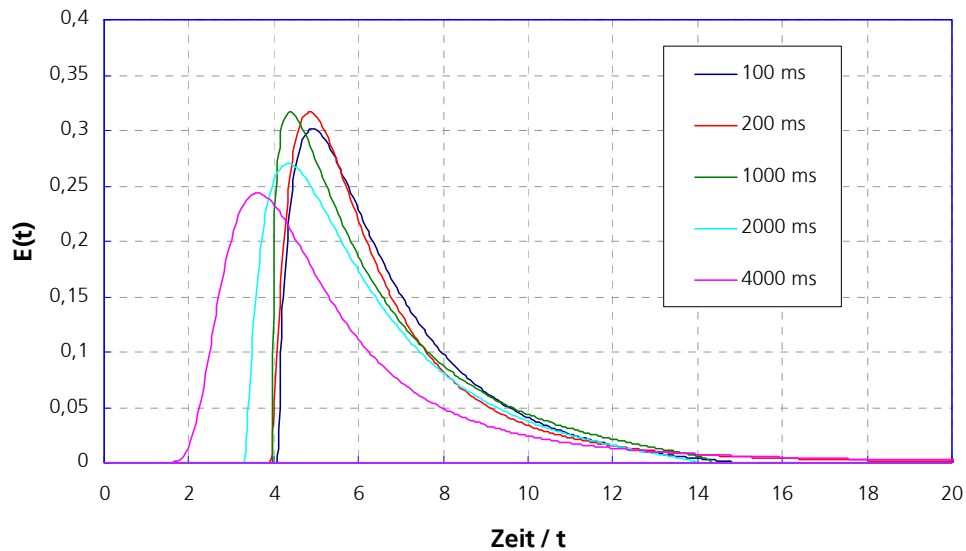


Abb. 4.18: Ermittelte Verweilzeitverteilungen aus Experimenten mit verschiedenen Schaltzeiten bei der Störsignalaufgabe unter gleichen Versuchsbedingungen

Wie bereits angesprochen wurde und aus dem Versuchsaufbau ersichtlich ist, ist zugunsten der Austauschbarkeit der mikrofluidischen Bauteile eine Kapillare für die fluidische Verbindung des Ventils mit dem Bauteil notwendig. Neben dem zuvor diskutierten positiven Einfluss aufgrund der Relaxation der Strömung nach dem Schaltvorgang tritt in der Kapillare noch ein weiterer und in diesem Fall störender fluiddynamischer Effekt auf. Dieser Effekt wird üblicherweise als 'Taylor-Dispersion' bezeichnet und wurde in Kap. 2.1.4 erläutert. Die sich daraus ergebenden Einflüsse und notwendigen Maßnahmen bei der Verweilzeitmessung werden im Folgenden diskutiert. Die Taylor-Dispersion bewirkt, dass ein Tracer-Puls nach der Injektion in eine laminar durchströmte Kapillare und nach Ausbildung des parabolischen Konzentrationsprofils aufgrund der entstehenden Konzentrationsgradienten und damit beschleunigten radialen Diffusion schneller vermischt wird. Bis zur vollständigen axialen Vermischung ergeben sich sehr charakteristische Verteilungen des Analyten, die bereits in verschiedenen Studien untersucht wurden [79, 92-94]. Abb. 4.19 zeigt Ergebnisse von KORENAGA et al. [93], die die Verteilung eines Impulses bei verschiedenen Kapillarlängen und Volumenströmen untersucht haben. Die Experimente wurden mit einem Farbstoff in einer 0,8 mm Kapillare durchgeführt. Die Diagramme von oben nach unten zeigen den Einfluss einer längeren Kapillare, die Diagramme von rechts nach links zeigen den Einfluss eines geringeren Volumenstroms. Die durchgezogenen Linien stellen die experimentell gemessenen Verteilungen dar. Die gestrichelte Linie zeigt die nur durch Konvektion zu erwartende Verteilung. Durch eine gepunktete Linie in Bild (g) ist zusätzlich eine Annäherung nach TAYLOR und ARIS bei vollständiger axialer Vermischung für lange Verweilzeiten dargestellt [42, 74].

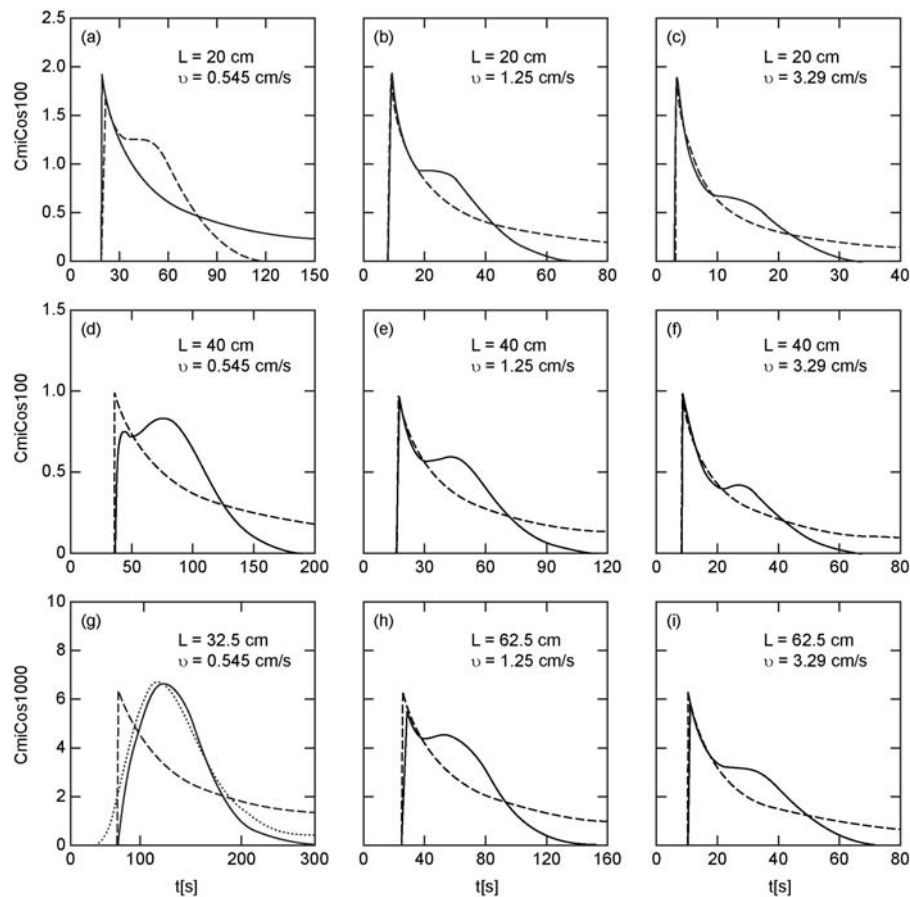


Abb. 4.19: Gemessene Verteilungen (durchgezogene Linien), durch Konvektion zu erwartende Verteilungen (gestrichelte Linien) und eine Annäherung nach ARIS und TAYLOR bei langen Verweilzeiten in (g) (gepunktete Linie) für variable Kapillarlängen L und Fließgeschwindigkeiten u (Arbeiten von Korenaga et al. [93])

Die Diagramme zeigen eine Schulter an der rechten Flanke der Verteilungen, die durch die zuvor erwähnten, durch Konzentrationsgradienten beschleunigten Diffusionsvorgänge begründet sind. Der erste Peak zeigt demnach, dass die parabolische Tracerfront durch das Auftreten axialer und radialer Diffusion nicht zerstört wird. Die Schulter entsteht durch die Diffusion der Fluidelemente aus der parabolischen Tracerfront an die Wand der Kapillare, wo eine niedrigere Fließgeschwindigkeit vorliegt. Am Ende des Tracerpulses wandern die Fluidelemente von der Wand in die Mitte der Kapillare, wo eine höhere Fließgeschwindigkeit herrscht. Je länger die Verweilzeit in der Kapillare ist, desto stärker prägt sich die Schulter aus. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Verweilzeitmessungen traten anfangs bei den gemessenen Signalen ebenfalls wie in Abb. 4.19 gezeigte Schultern auf. Insbesondere bei niedrigen Volumenströmen stellte dies eine signifikante Beeinträchtigung der Messungen dar, der mit experimentellen Massnahmen begegnet werden musste. Aufgrund des Auftretens der Schulter beim gemessenen Eingangssignal war ersichtlich, dass noch starke Konzentrationsgradienten vorlagen und aus diesem Grund eine axiale Vermischung

vorlag, die aber nicht durch die Mischwirkung des betrachteten Mikromischers verursacht war. Da in dieser Arbeit aber die alleinige Wirkung des Mikromischers von Interesse ist, mussten diese Effekte vermieden werden. Die gewählte Maßnahme zur Vermeidung dieses verfälschenden Einflusses war die Anpassung der Kapillarlänge vor dem betrachteten mikrofluidischen Bauteil in Abhängigkeit der verschiedenen angewendeten Volumenströme. Es wurde eine umfassende Versuchsreihe durchgeführt, bei der die optimale Kapillarlänge jeweils bei den angewendeten Volumenströmen ermittelt wurde. Insbesondere bei niedrigen Volumenströmen kann eine starke Verfälschung der ermittelten Verweilzeitverteilungen auftreten, da hier die mittleren Verweilzeiten im Mikrobauteil lang sind und daher viel Zeit für die beschleunigten Diffusionsvorgänge zur Verfügung steht.

Wie später zu sehen sein wird, ist außerdem die axiale Vermischung in den betrachteten Mikromischern bei niedrigen Volumenströmen aufgrund von schwächeren konvektiven Vorgängen deutlich geringer als bei hohen Volumenströmen. Aus diesem Grund können beim Eintritt in den Mischer auftretende Konzentrationsgradienten im Mischer bestehen bleiben. Aufgrund dieser Erkenntnisse wurde deshalb die Kapillarlänge bei den langsamen Volumenströmen so gewählt, dass beim Eintritt in den Mikromischer bereits vollständige axiale Vermischung des Tracerpulses erreicht war und daher ein symmetrisches Eingangssignal vorlag (vergl. Abb. 4.19 g). Da auf diese Weise keine Konzentrationsgradienten vorliegen, wird die anschließend ermittelte Verweilzeitverteilung nur durch die fluidische Struktur im betrachteten Bauteil hervorgerufen.

Bei höheren Volumenströmen (abhängig vom Reaktor, i.d.R. $> 0,5 \text{ mL/min}$) kann ein symmetrisches Eingangssignal aufgrund der kurzen Verweilzeit bei experimentell sinnvollen Kapillarlängen ($< 150 \text{ cm}$) meist nicht erreicht werden. Dies ist aber auch nicht notwendig, da die mittleren Verweilzeiten im Reaktor ebenfalls kurz sind und der störende Einfluss der (zwar beschleunigten aber trotzdem nicht ausreichend schnellen) Taylor-Diffusion vernachlässigbar ist. Zudem ist die konvektive Vermischung bei den hier eingesetzten Bauteilen bei höheren Volumenströmen deutlich besser, so dass evtl. doch auftretende Konzentrationsgradienten schnell aufgelöst werden. Bei der Auswahl der Kapillarlänge bei höheren Volumenströmen wurde daher ausschließlich darauf geachtet, dass keine ausgeprägten Schultern an den rechten Flanken der Eingangssignale auftreten, da diese die Wiederholbarkeit der Modellierung beeinträchtigen. In Tabelle 4.1 sind die ermittelten optimalen Kapillarlängen für die in dieser Arbeit am häufigsten angewendeten Volumenströme zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Notwendige Länge der Kapillare zwischen Injektionsventil und mikrofluidischem Bauteil bei verschiedenen Volumenströmen

Volumenstrom / (mL/min)	0,025	0,050	0,100	0,250	0,500	1,000	1,500	2,000	3,000
Kapillarlänge / cm	30	30	60	90	90	90	120	120	150

4.1.5 Ermittelte optimale Messparameter

Die optimalen Versuchsparameter und Versuchsbedingungen wurden während einer umfassenden experimentellen Testung ermittelt. Die Betrachtungen zu einigen wesentlichen Versuchsbedingungen wurden in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellt und anhand von Beispielmessungen und Beispielkurven diskutiert. Aufgrund des Umfangs können aber nicht sämtliche Betrachtungen im Detail aufgeführt werden. Die Anzahl der veränderbaren Versuchsparameter ist groß und einige Parameter beeinflussen sich gegenseitig, was dazu führt, dass die Wirkung dieser Parameter nicht völlig entkoppelt betrachtet und gesondert diskutiert werden kann. Im Folgenden werden die Einstellungen einiger, primär die spektroskopische Messung betreffenden, Parameter diskutiert, die aufgrund der Gesamtheit der gemachten Erfahrungen ermittelt wurden.

Moderne Spektrometer bieten die Möglichkeit verschiedene Einstellungen zur Glättung der gemessenen Kurven vorzunehmen. Beispielsweise können mehrere Spektren gemittelt werden oder verschiedene Filter, z.B. unter Berechnung eines gleitenden Durchschnitts an jedem diskreten Messpunkt, gewählt werden. In einer Testreihe wurde ermittelt, dass solche Einstellungen negativen Einfluss auf die Messkurven haben. Insbesondere die Mittelung mehrerer Spektren ist für die zeitliche Messung, wie sie bei der Verweilzeitmessung angewendet wird, nicht ratsam. Die Messung wird unnötig verlangsamt, die zeitliche Auflösung stark verschlechtert und die Kurvenform verfälscht.

Der wichtigste Messparameter der spektroskopischen Messung ist die Integrationszeit. Dies ist die eigentliche Belichtungszeit, in der das Signal abgetastet und gemittelt wird. Sie sollte so kurz wie möglich gewählt werden. Die Wahl der Integrationszeit ist abhängig von der Empfindlichkeit des Detektors, der Rechengeschwindigkeit bei der Messwertverarbeitung, der Intensität der Strahlungsquelle und der im Messaufbau resultierenden Intensitätsverluste. Mit den in dieser Arbeit verwendeten Geräten waren Integrationszeiten von < 10 ms möglich.

Der einzige Parameter, der bei den Messungen variiert werden sollte, ist die Zykluszeit. Die Zykluszeit ist der Zeitabstand zwischen den einzelnen Messungen (Abtastungen). Bei den höheren Volumenströmen (1,0 mL/min – 3,0 mL/min) muss die minimal mögliche Zykluszeit gewählt werden; für niedrigere Volumenströme entsprechende Zykluszeiten, die in Tabelle 4.2 aufgelistet sind.

Tabelle 4.2: Zykluszeiten für die zeitlichen spektroskopischen Messungen

Volumenstrom / (mL/min)	0,025	0,050	0,100	0,250	0,500	1,000	1,500	2,000	3,000
Zykluszeit / ms	1000	500	400	300	200	100	< 10	< 10	< 10

Durch die Zykluszeit wird die maximale Anzahl der Messpunkte bestimmt. In einer Versuchsreihe hat sich gezeigt, dass bei hoher Anzahl an Messpunkten bei der Modellierung die genauesten Ergebnisse erhalten werden. Eine große Anzahl an Messdaten geht aber auch auf Kosten der Rechenzeit bei der Modellanpassung, die in Kap. 4.2.3 behandelt wird. In Tabelle 4.3 sind die Rechenzeiten bei der Anpassung eines empirischen 4-Parameter-Modells (siehe Kap. 2.4.2) bei einer unterschiedlichen Anzahl an Messdaten aufgeführt.

Tabelle 4.3: Rechenzeiten bei der Modellanpassung bei einer unterschiedlichen Anzahl an Datenpunkten

Datenpunkte	300	400	600	800	1150
Rechenzeit / s	400	380	900	1900	3600

Wie in der Tabelle zu sehen ist, verlängert sich die Rechenzeit ab einer Anzahl von 600 Datenpunkten unverhältnismäßig. Der Vergleich verschiedener Modellanpassungen hat gezeigt, dass die Verwendung von ca. 600 Datenpunkten einen guten Kompromiss zwischen genauer Anpassung und hinnehmbarer Rechenzeit darstellt. Mit den in Tabelle 4.2 aufgeführten Zykluszeiten werden bei den hier verwendeten Bauteilen handhabbare Datenmengen erhalten.

4.2 Verarbeitung der Messdaten

Wie bereits in Kapitel 2.3.2 ausgeführt wurde, wird die Verweilzeitverteilung bei der hier angewendeten Charakterisierungsmethode nicht direkt aus den Messdaten erhalten. Der experimentellen Bestimmung der Eingangs- und Ausgangssignale schließt sich eine rechnerisch teilweise aufwändige Datenauswertung an. Insbesondere die Entfaltung der Messsignale, die für die Ermittlung der Verweilzeitverteilung angewendet wird, stellt eine zentrale Aufgabe dar. Dazu sind verschiedene Methoden einsetzbar, die in Abhängigkeit der eingesetzten Modelle auch variiert werden müssen. Die Anwendung, die Einsatzbereiche und die in dieser Arbeit ermittelten Vor- und Nachteile der verschiedenen Methoden werden im folgenden Kapitel erläutert. Für die gesamte Datenauswertung wird die Software Mathematica verwendet.

4.2.1 Verarbeitung und Normierung der gemessenen Signale

Bevor die eigentliche Entfaltung durchgeführt werden kann, müssen die Messdaten zunächst bearbeitet werden. Fast sämtliche Methoden der Entfaltung liefern bessere Ergebnisse bei der Verwendung von äquidistanten Daten. Dies ist bei der Verwendung von Spektrometern meist nicht gegeben, so dass es sinnvoll ist, die Messdaten bezüglich der Zeitachse zu interpolieren. Dabei bietet sich zudem die Möglichkeit, die Anzahl der Daten zu verringern. Eine weitere nützliche Begleiterscheinung ist, dass aus den Messdaten, die anfangs als Liste mit diskreten Messwerten vorliegen, bei der Interpolation mit Mathematica eine Funktion gebildet wird. Diese Funktion kann später für einige notwendige Berechnungen verwendet werden, bei denen die Verwendung von numerischen Datenreihen nachteilig ist.

Bei Impulsversuchen kann die Verweilzeitdichtefunktion der Eingangs- und Ausgangssignale direkt aus den (interpolierten) Messwerten berechnet werden. Dazu werden die gemessenen Extinktionen nach Gl. (2.33) normiert.

Bei Sprungversuchen können die Verweilzeitsummenfunktionen nach

$$F(t) = \frac{E(t) - E_{\min}}{E_{\max} - E_{\min}} \quad (4.1)$$

berechnet werden. Darin ist E_{\min} die minimale Extinktion und E_{\max} die maximale Extinktion.

Die Durchführung von Sprungversuchen ist häufig experimentell einfacher umzusetzen als die von Impulsversuchen. Beispielsweise müssen zur Realisierung von Impuls-

funktionen bei mikrofluidischen Bauteilen mit großen Volumina (in der Größenordnung 1 mL) sehr hohe Tracerkonzentrationen eingesetzt werden. Aufgrund von Adsorptionseffekten und aufgrund der großen Konzentrationsunterschiede am Eingang und am Ausgang des betrachteten Bauteils kann dies zu Problemen führen. In diesen Fällen ist es einfacher, Sprungversuche durchzuführen. Für die Datenauswertung und für den Vergleich von Verweilzeitverteilungen ist es wegen der charakteristischeren Kurvenform aber sinnvoller, Verweilzeitdichtefunktionen zu verwenden. Die Dichtefunktion $E(t)$ kann durch zeitliche Ableitung der Summenfunktion $F(t)$ berechnet werden:

$$E(t) = \frac{dF(t)}{dt} \approx \frac{\Delta F}{\Delta t} \quad (4.2)$$

Messdaten jeglicher Art sind meistens mit einer Ungenauigkeit behaftet und leichtes Messwertrauschen lässt sich kaum vermeiden. Dies ist auch bei der spektroskopischen Messung der Sprungfunktion der Fall, und das zuvor schwache Rauschen wird extrem verstärkt, wenn die Ableitung nach Gl. (4.2) berechnet wird. Problematisch ist dies insbesondere in Bereichen der Verweilzeitkurve, in denen die Konzentration konstant ist bzw. sich nur geringfügig ändert. Da in diesen Bereichen der Messwert um einen bestimmten Wert rauscht, ist die Steigung an benachbarten Punkten stark unterschiedlich. Gemessene Verweilzeitsummenkurven und die daraus abgeleiteten Dichtefunktionen sind in Abb. 4.20 beispielhaft dargestellt. Wie in den rechten Diagrammen zu sehen ist, ist die Dichtefunktion im Bereich vor dem Anstieg und im Tailingbereich stark verrauscht. Insbesondere die Ableitung der unteren Summenfunktion, die mit einer hohen Messfrequenz und ohne Glättung der Spektren (wie es für die meisten Messungen üblich ist) durchgeführt wurde, ist in dieser Form wenig aussagekräftig.

Eine Möglichkeit zur Glättung der abgeleiteten Dichtefunktionen ist die Anwendung von Filtern. In dieser Arbeit wurden verschiedene Filter in Mathematica implementiert und im Hinblick auf ihre Anwendbarkeit für experimentell ermittelte Verweilzeitkurven getestet. Der einfachste Filter ist ein Tiefpassfilter unter Anwendung eines gleitenden Mittelwerts. Der zweite Filter ist ein Gauss-Filter, der ebenfalls als Tiefpassfilter angewendet und durch Faltung im Frequenzbereich eingesetzt wurde. Der dritte Filter, der eingesetzt wurde, ist ein Savitzky-Golay-Filter, bei dem die Filterkoeffizienten im Gegensatz zum gleitenden Durchschnitt so gestimmt werden, dass keine Ausgleichsgeraden sondern Ausgleichspolynome zur Bestimmung der gefilterten Werte verwendet werden. Dies hat den Vorteil, dass die Breite und die Höhe von Peaks nur geringfügig beeinflusst werden, während statistisches Rauschen sehr gut unterdrückt wird.

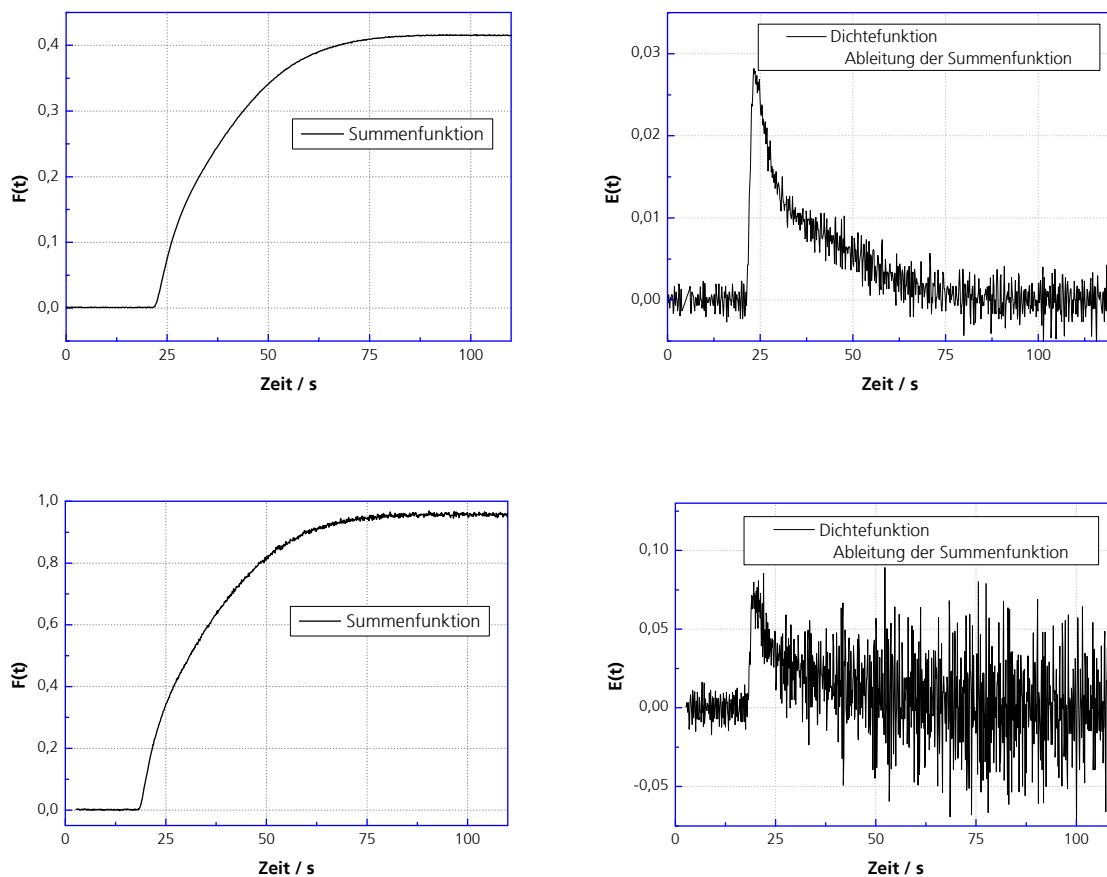


Abb. 4.20: Beispiele für gemessene Sprungfunktionen (links) und daraus abgeleitete Dichtefunktionen (rechts)

Wie in den Diagrammen in Abb. 4.21 zu sehen ist, sind alle Filter für die Glättung der Dichtefunktionen gut geeignet. Bei Verwendung des Gauss-Filters und, wie zu erwarten war, auch bei Verwendung des Savitzky-Golay-Filters wird das Peak-Maximum weniger verfälscht. Da diese beiden Filter rechnerisch nicht wesentlich aufwändiger sind als der Tiefpassfilter, sollten sie für diesen Anwendungsfall eingesetzt werden.

An dieser Stelle soll angemerkt werden, dass diese Art der Datenmanipulation mit Vorsicht gehandhabt werden sollte. Diese Techniken sind dann hilfreich, wenn beispielsweise Ergebnisse optisch begutachtet oder Verweilzeitverteilungen, die durch verschiedene Arten der Störsignalaufgabe erhalten wurden, verglichen werden sollen. Wenn die Messdaten weitergehenden Auswertungen wie z.B. einer Kurvenanpassung unterzogen werden sollen, ist es ratsam, die Messdaten nicht signifikant zu manipulieren und stattdessen die Rohdaten zu verwenden.

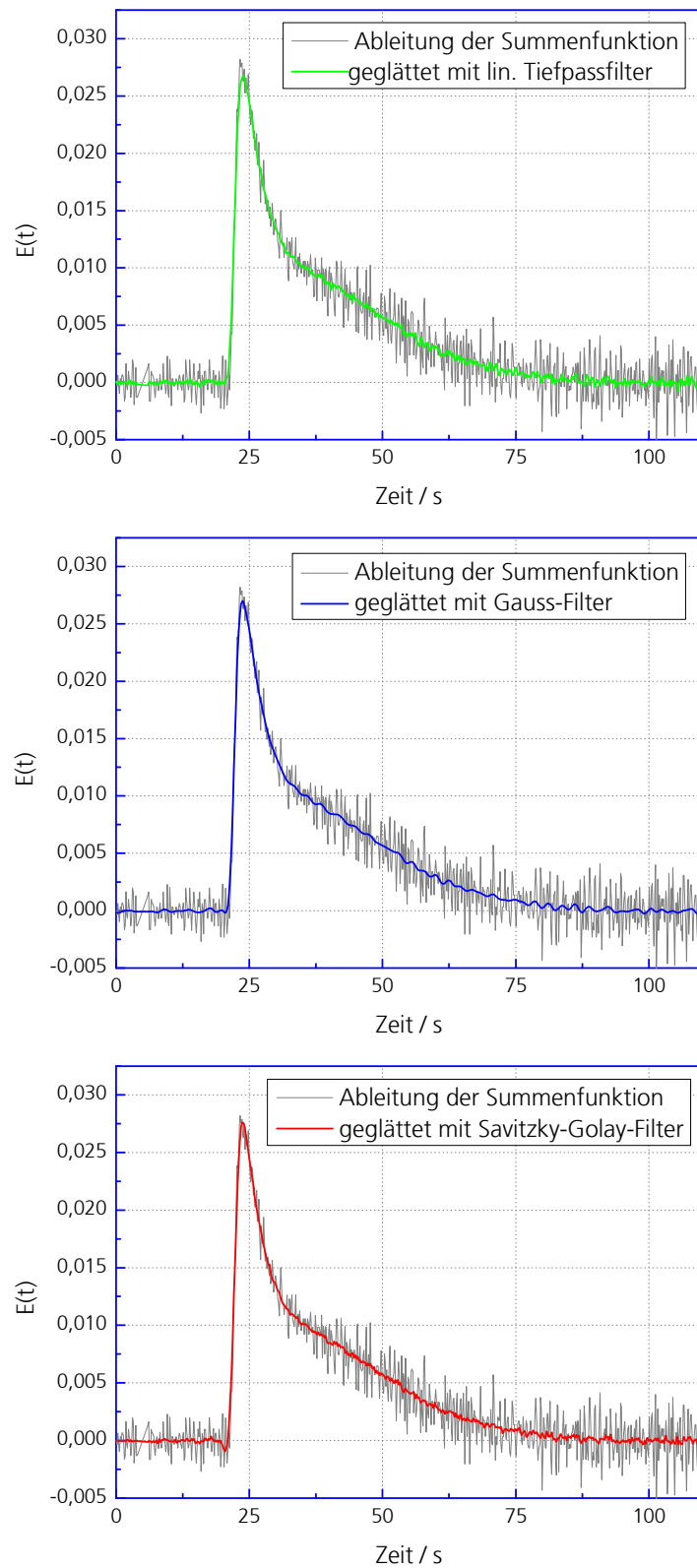


Abb. 4.21: Beispiele für die Anwendung verschiedener Filter für die Glättung einer abgeleiteten Verweilzeitdichtefunktion

4.2.2 Entfaltung der Messdaten im Frequenzbereich

Eine sehr einfache und schnelle Methode zur Entfaltung der gemessenen Eingangs- und Ausgangssignale ist die Entfaltung im Frequenzbereich.

Die Entfaltung ist im mathematischen Sinn ein schlecht gestelltes inverses Problem und hat keine direkte mathematische Definition. Aus diesem Grund wird hier zunächst die Faltung betrachtet. Wird ein zeitinvariantes System mit dem Übertragungsverhalten $E(t)$ entsprechend Abb. 4.22 mit einem Störsignal $x(t)$ angeregt, ist die Systemantwort $y(t)$ gegeben durch das Faltungsintegral:

$$y(t) = \int_0^t x(t')E(t-t')dt' = \int_0^t x(t-t')E(t')dt' \quad (4.3)$$

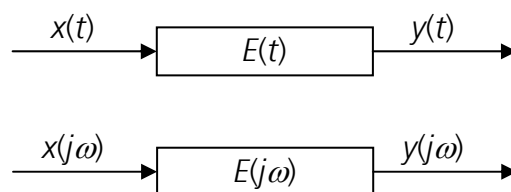


Abb. 4.22: Darstellung eines zeitinvarianten Systems im Zeitbereich (oben) und im Frequenzbereich (unten)

Wie bereits ausgeführt wurde, kann die Entfaltung im Zeitbereich lediglich als die Inverse des Faltungsintegrals definiert werden. Die Faltung im Zeitbereich entspricht aber einer Multiplikation im Frequenzbereich

$$Y(j\omega) = X(j\omega) \cdot E(j\omega). \quad (4.4)$$

Hieraus kann die Entfaltung im Frequenzraum abgeleitet werden als

$$E(j\omega) = Y(j\omega) / X(j\omega). \quad (4.5)$$

Darin sind $X(j\omega)$, $Y(j\omega)$ und $E(j\omega)$ die transformierten Signale. Bei genauer und vollständiger Kenntnis von $X(j\omega)$ und $Y(j\omega)$ kann die Entfaltung also exakt berechnet werden. Dies ist aber in der Realität nie der Fall, da die Signale experimentell bedingt immer fehlerbehaftet sind. Wie in Gl. (4.5) zu sehen ist, ist die Entfaltung im Frequenzbereich mit einer Division verbunden. Wie bereits in Kap 4.2.1 zu sehen war, werden bei der Division nahe beieinander liegender Messwerte kleinste Messfehler immens verstärkt. Dies ist bei der Entfaltung besonders bedeutend, da hier zwei fehlerbehaftete Messkurven dividiert werden und die so erhaltene Übertragungsfunktion anschließend in den Zeitbereich transformiert werden muss. In Abb. 4.23 sind als Beispiel vier entfaltete Messsignale dargestellt, die mit Gl. (4.5) berechnet wurden und in

den Zeitbereich zurück transformiert wurden. Die Daten stammen aus Messungen des Split-and-Recombine Reaktors (Abb. 3.5) bei vier verschiedenen Volumenströmen im Bereich von 0,05 mL/min bis 2,00 mL/min. Die Signale sind offensichtlich sehr verrauscht. Bei einigen Signalen kann im vorderen Bereich zwar ein Peak erahnt werden (z.B. bei 0,10 mL/min zwischen 20 – 40 s und bei 2,00 mL/min zwischen 1 – 2 s), aber die Signale sind in dieser Form nicht brauchbar.

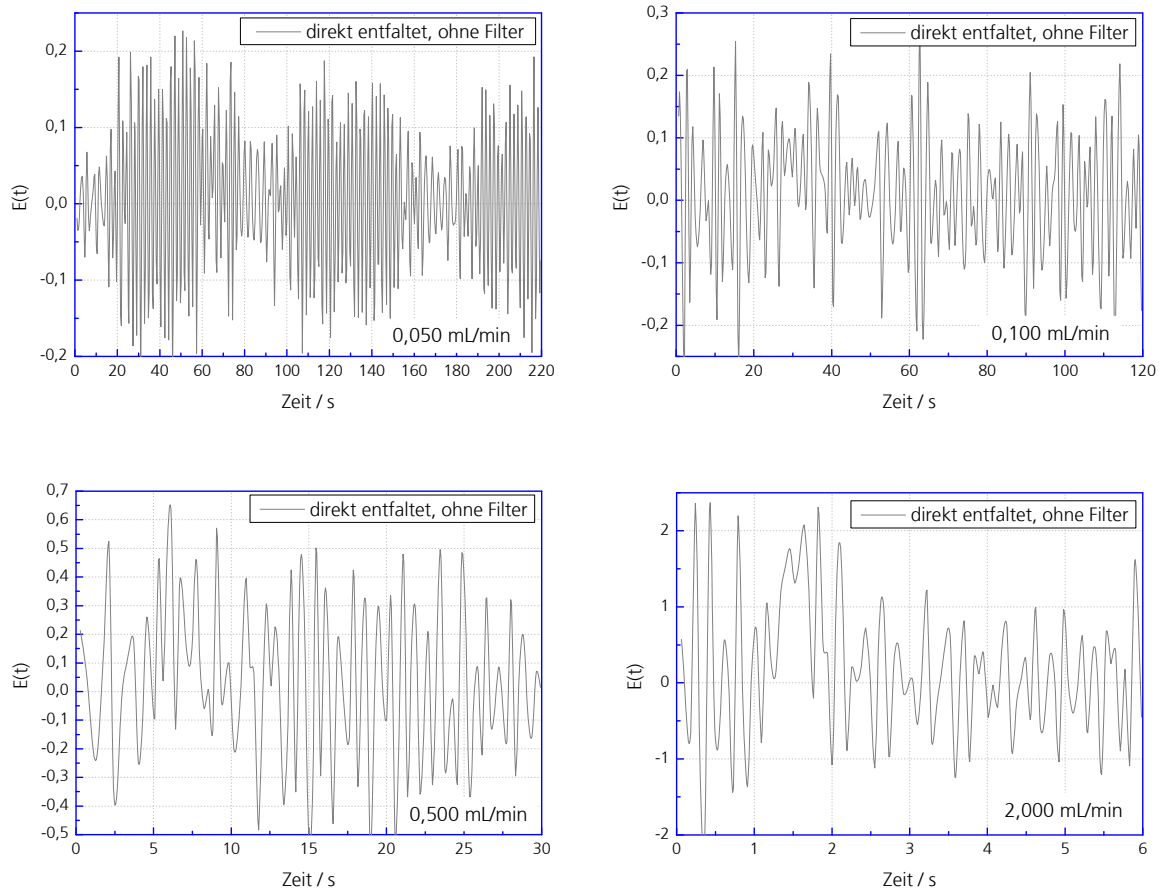


Abb. 4.23: Beispiele für im Frequenzbereich entfaltete Signale von Messungen bei verschiedenen Volumenströmen

Auch an dieser Stelle bietet der Einsatz von digitalen Filtern eine Möglichkeit zur Verbesserung der Signale. Der Sperrbereich des Filters sollte so gewählt werden, dass die extremen Spikes, die in den Diagrammen zu sehen sind, eliminiert oder zumindest effektiv geschwächt werden. Wird die Übertragungsfunktion des Filters als $F(j\omega)$ gewählt, kann eine verbesserte Abschätzung $Y_{opt}(j\omega)$ erzielt werden mit

$$Y_{opt}(j\omega) = Y(j\omega) \cdot F(j\omega). \quad (4.6)$$

Für die Entfaltung ergibt sich daraus:

$$E(j\omega) = [Y(j\omega)/X(j\omega)] \cdot F(j\omega) \quad (4.7)$$

Aus der Systemtheorie sind viele leistungsfähige Filter für verschiedenste Anwendungen bekannt, von denen einige in dieser Arbeit getestet worden sind. Drei Filter, mit denen die besten Ergebnisse erzielt worden sind, werden im Folgenden kurz vorgestellt.

Der erste Filter (F1) wurde bereits von MILLS et. al. [95] für Tracer-Versuche eingesetzt und hat die Form:

$$F(j\omega) = \frac{1}{1 + \gamma \frac{C(j\omega)C(j\omega)^*}{X(j\omega)X(j\omega)^*}} \quad (4.8)$$

Darin ist γ ein positiver Filter-Parameter und $C(j\omega)$ sind die transformierten Filterkoeffizienten 2. Ordnung, demnach entsprechend einer Reihe (1,-2,1,0,...) folgend. Der Stern * weist hier auf die komplexe Erweiterung der entsprechenden Reihen hin.

Ein weiterer Filter (F2), der von PANANAKIS et al. eingesetzt wurde [96], hat die Form:

$$F(j\omega) = \frac{|X(j\omega)|^2}{|X(j\omega)|^2 + \lambda} \quad (4.9)$$

Darin ist λ wieder ein positiver Filter-Parameter.

Eine ähnliche Form hat der dritte Filter (F3), er wurde von BANYASZ et al. [97] verwendet:

$$F(j\omega) = \frac{|Y(j\omega)|^2}{|Y(j\omega)|^2 \frac{\varphi}{|X(j\omega)|^2}} \quad (4.10)$$

Die optimalen Werte der Filter-Parameter γ , λ und φ sind schwer zu bestimmen. Meist werden sie manuell eingestellt und sind daher stark subjektiv geprägt. Die Umsetzung von iterativen Methoden zur Optimierung der Parameter gestaltet sich als sehr schwierig, da die exakte Lösung naturgemäß nicht bekannt ist und damit keine Zielfunktion für die Optimierung zur Verfügung steht.

In Abb. 4.24 sind im Frequenzbereich entfaltete Signale (Verweilzeitverteilungen) einer Messung des Split-and-Recombine Reaktors bei einem Volumenstrom von 0,10 mL/min dargestellt. Bei der Entfaltung wurde jeweils einer der zuvor vorgestellten Filter verwendet. Die resultierenden Verweilzeitverteilungen zeigen einen recht ähnlichen Verlauf. Bei Verwendung der Filter (F2) und (F3) ist ein steilerer Anstieg zu erkennen als

bei Verwendung von Filter (F1). Dafür haben diese Kurven aber deutlicher ausgeprägte Artefakte und Überschwinger als bei Einsatz von Filter (F1). Daran wird der wesentliche Nachteil dieser Entfaltungsmethode deutlich. Durch Änderung der Filterparameter können die Kurven weiter geglättet werden, aber durch Entfernung der entsprechenden Frequenzbereiche wird ebenfalls die Form der Verteilung verändert. Daher muss bei jeder Berechnung der Entfaltung subjektiv und intuitiv zwischen Glättung der Kurve und Veränderung des resultierenden Signals abgewogen werden.

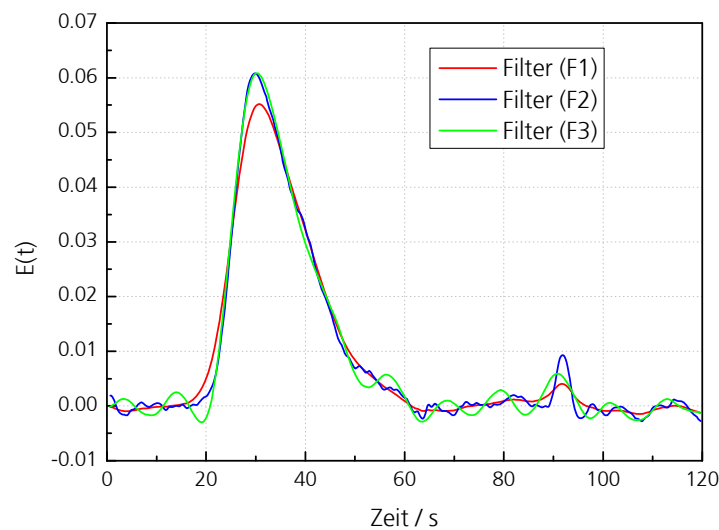


Abb. 4.24: Im Frequenzbereich entfaltete Signale unter Einsatz verschiedener inverser Filter für eine Messung bei einem Volumenstrom von 0,10 mL/min (Split-and-Recombine Reaktor)

Trotzdem liefert der Einsatz dieser Methode einen deutlichen Informationsgewinn gegenüber dem Einsatz der direkten Entfaltung im Frequenzbereich ohne Verwendung von inversen Filtern. Zur Verdeutlichung sind in Abb. 4.25 die aus Abb. 4.23 bekannten stark verrauschten Signale bei verschiedenen Volumenströmen gemeinsam mit den Verteilungen dargestellt, die durch Einsatz des Filters (F1) ermittelt wurden.

Aus den hier diskutierten Gründen wird deutlich, dass die Entfaltung im Frequenzbereich keine durchweg zufriedenstellenden Ergebnisse liefert, um sie als alleinige Methode für die Ermittlung der Verweilzeitverteilung in mikrofluidischen Bauteilen einzusetzen. Zudem wurden für die hier gezeigten Darstellungen aufgrund der besseren Visualisierung Messdaten gewählt, die geringen Messungenauigkeiten unterlagen. Bei stärker verrauschten Messdaten, die mit höheren Messfrequenzen aufgenommen wurden, und bei Datenreihen mit deutlich mehr Datenpunkten sind die Ergebnisse entsprechend schlechter als die hier gezeigten.

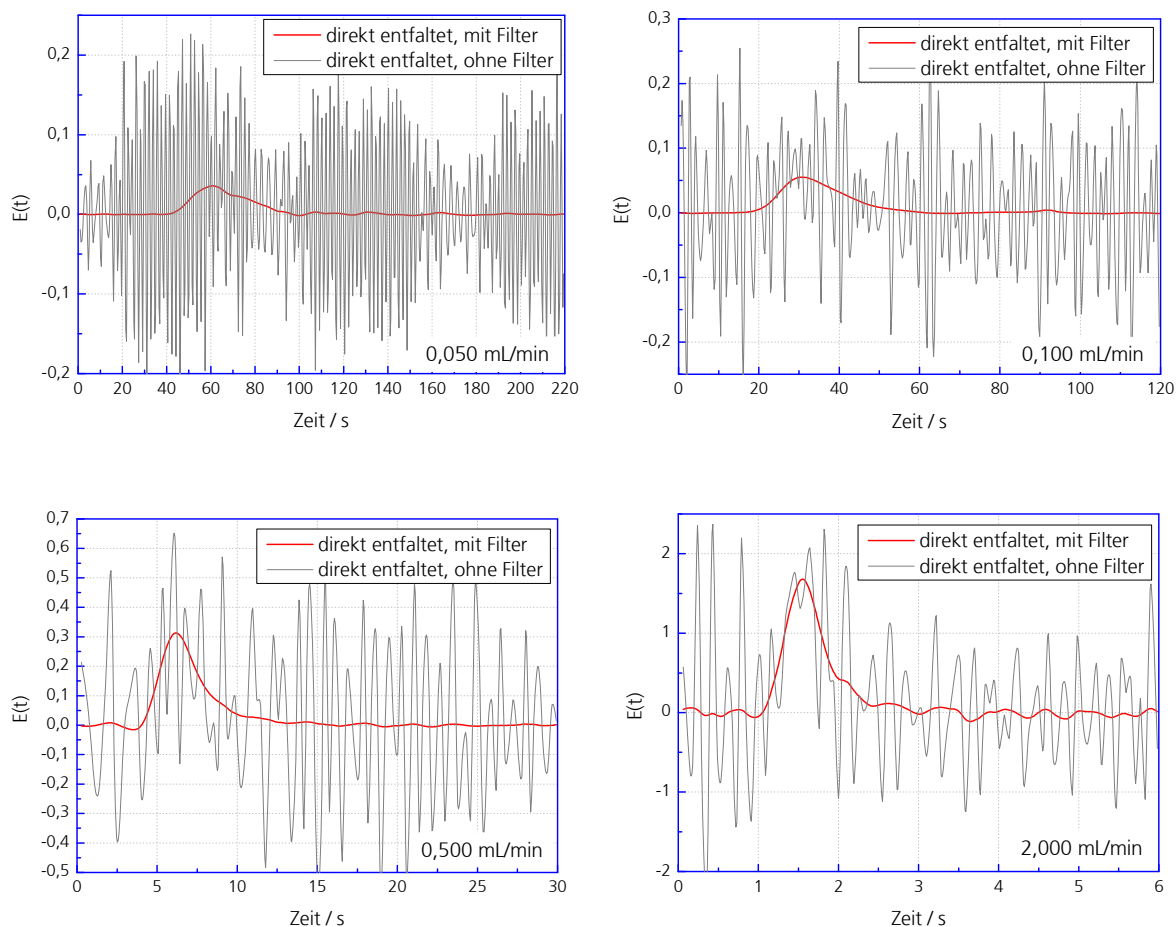


Abb. 4.25: Im Frequenzbereich entfaltete Signale von Messungen bei verschiedenen Volumenströmen unter Einsatz von Filter (F1)

Da die Entfaltung im Frequenzbereich aber sehr schnell und ohne großen Aufwand berechnet werden kann, handelt es sich um eine gute Methodik, um nach einer Messung einen ersten visuellen Eindruck der resultierenden, anfangs völlig unbekannten Verteilung zu erhalten. Weiterhin kann das Ergebnis der Entfaltung im Frequenzbereich für die Abschätzung von Anfangsparametern für die Modellanpassung dienen, die im folgenden Kapitel als weitere Entfaltungsmethode vorgestellt wird.

4.2.3 Entfaltung der Messdaten im Zeitbereich

Eine weitere mögliche Vorgehensweise bei der Ermittlung der Verweilzeitverteilung aus den gemessenen Eingangs- und Ausgangssignalen ist die direkte Kurvenanpassung im Zeitbereich. Dazu wird wieder das bereits bekannte Faltungsintegral angewendet. Wie anhand von Gl. (4.3) zu sehen ist, kann das Ausgangssignal $y(t)$ bei Kenntnis des Eingangssignals $x(t)$ und der Übertragungsfunktion $E(t)$ durch Integration berechnet

werden. Wie bereits angesprochen wurde, ist die Übertragungsfunktion $E(t)$ aber nicht bekannt sondern stellt vielmehr die Verweilzeitverteilung des betrachteten mikrofluidischen Bauteils dar, die ermittelt werden soll. Um das Faltungsintegral zu lösen, kann aber $E(t)$ durch eine modellhafte Beschreibung abgeschätzt werden und unter Einbeziehung des bekannten Eingangssignals kann ein vorhergesagtes Antwortsignal $y_{pred}(t)$ berechnet werden. Bei guter Schätzung von $E(t)$ stimmt das vorhergesagte Antwortsignal gut mit dem gemessenen Antwortsignal überein.

Diese Vorgehensweise wurde in dieser Arbeit als Routine in Mathematica umgesetzt. Für die Verweilzeitverteilung des betrachteten Bauteils wird ein Modell angenommen. In einem nicht-linearen Optimierungsalgorithmus werden die Modellparameter variiert, bis die Differenzen zwischen der gemessenen und der vorhergesagten Antwortkurve minimal sind. Dazu wird die Summe der Fehlerquadrate ε bestimmt:

$$\varepsilon = \sum_0^{t_{\max}} [y(t) - y_{pred}(t)]^2 \quad (4.11)$$

Unter Einbeziehung des Faltungsintegrals kann geschrieben werden

$$\varepsilon = \left[\int_0^\infty \left[y(t) - \int_0^t x(t-t')E(t')dt' \right] dt \right]^2. \quad (4.12)$$

Gl. (4.12) wurde mittels numerischer Integration in die Optimierungsroutine implementiert. Für die numerische Integration kann die Trapezregel angewendet werden [98, 99]. Insbesondere bei sehr schmalen Verteilungen, z.B. bei hohen Volumenströmen, können so deutlich genauere Ergebnisse erhalten werden. Beim Einsatz ungenauerer Integrationsmethoden treten hier häufig Skalierungsprobleme auf.

Für die Optimierung zur Suche des Minimums der Fehlerquadratsumme ε wurden in dieser Arbeit verschiedene Algorithmen verwendet. Die besten Ergebnisse bezüglich der Genauigkeit und erforderlichen Rechenzeit wurden mit dem Quasi-Newton Verfahren erzielt. Dieses Verfahren ist nützlich, wenn die Zielfunktion numerische Ausdrücke enthält, da die zur Suche des Minimums notwendigen Ableitungen zur Ermittlung von Gradienten numerisch angenähert und nicht analytisch berechnet werden. Einige Gradienten-freie Verfahren wurden ebenfalls angewendet. Diese konvergieren deutlich langsamer und liefern nur gute Ergebnisse, wenn die Anfangsparameter der Anpassung sehr gut gewählt sind. Bei schlechter Schätzung der Anfangsparameter bricht die Optimierung häufig bei lokalen Minima ab, die nicht dem globalen Minimum entsprechen. Das Quasi-Newton Verfahren hat sich als sehr robust erwiesen, auch bei schlechter Schätzung der Anfangsparameter.

In Abb. 4.26 ist das Ergebnis der Kurvenanpassung einer Messung des Split- and Recombine-Reaktors (siehe Abb. 3.5) bei einem Volumenstrom von 0,50 mL/min beispielhaft dargestellt. Das zugrunde liegende Modell ist ein empirisches Modell, das in Kap. 2.4.2 näher beschrieben wird. Die gepunktete Kurve ist die experimentell gemessene und normierte Antwortkurve $y(t)$. Die rote Kurve ist die vorhergesagte Antwortkurve $y_{pred}(t)$, die mittels der Faltung des gemessenen Eingangssignals mit dem angenommenen und in der Optimierung angepassten Modell ermittelt wurde. Die blaue Kurve ist das zugrunde liegende Modell (bzw. die Übertragungsfunktion $E(t)$), das somit in sehr guter Näherung die Verweilzeitverteilung des Bauteils bei dem entsprechenden Volumenstrom beschreibt. Die Fehlerquadratsumme beträgt bei der gezeigten Anpassung $\varepsilon = 3,1 \cdot 10^{-6}$.

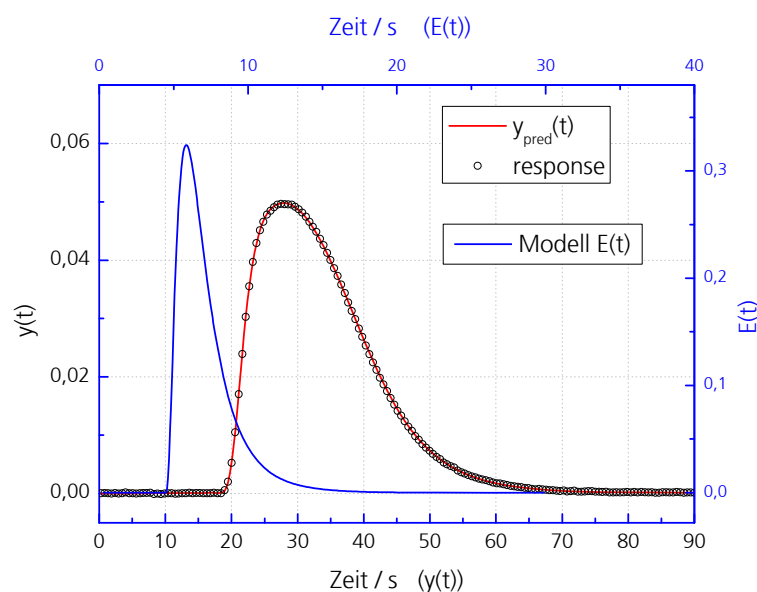


Abb. 4.26: Ergebnis einer Kurvenanpassung zur Entfaltung im Zeitbereich (Messung mit Split- and Recombine Reaktor bei 0,5 mL/min)

Die gezeigte Kurvenanpassung ist sehr genau und ist im Allgemeinen, unabhängig von der Länge der Datenreihen und experimentellen Parameter, sehr robust. Gegenüber der Entfaltung im Frequenzraum werden über einen größeren Bereich deutlich bessere Ergebnisse erhalten. Die Methode ist aber numerisch sehr anspruchsvoll und abhängig von der Länge der Datenreihen teilweise sehr zeitaufwändig. Zur Berechnung des Faltungsintegrals muss für jeden Punkt der Antwortkurve die Eingangskurve bis zu diesem Zeitpunkt neu integriert werden. Bei Verwendung der Trapezregel vervielfachen sich die Rechenschritte zusätzlich. Zudem muss das Faltungsintegral zusätzlich zu den für die Optimierung notwendigen Rechenschritten bei jedem Iterationsschritt mehrmals berechnet werden. Daraus resultieren teilweise sehr lange Rechenzeiten, die aber für genauere Ergebnisse in Kauf genommen werden müssen. Es bietet sich an, ca. 400-600

Datenpunkte für die Beschreibung der Eingangs- und Ausgangsverteilungen zu wählen. Die Rechenzeit liegt dann im Bereich 400-900 s. Bei sehr schnellen Messungen bei hohen Volumenströmen > 2 mL/min müssen teilweise längere Datenreihen gewählt werden, um die sehr schmalen Verteilungen hinreichend genau darzustellen. Die Rechenzeit ist in diesen Fällen aber unverhältnismäßig länger.

Für die Entfaltung im Zeitbereich ist die Annahme eines Modells notwendig, welches die Verweilzeitverteilung des betrachteten Bauteils hinreichend genau beschreibt. Als weitere Einschränkung muss für das gewählte Modell eine geschlossene Lösung im Zeitbereich vorhanden sein. Eine wichtige Klasse von Verweilzeitmodellen basiert auf der Konvektions-Diffusionsgleichung, für die aber nur für sehr vereinfachte Annahmen Lösungen verfügbar sind. Dies stellt eine bedeutende Einschränkung bei der Verwendung dieser Art der Entfaltung dar.

4.2.4 Modellanpassung bei Verwendung der Übertragungsfunktion

Wie bereits erwähnt wurde, muss für die zuvor beschriebene Kurvenanpassung für das Modell eine geschlossene Lösung im Zeitbereich verfügbar sein. Bei der Konvektions-Diffusionsgleichung, die vielen Verweilzeitmodellen zugrunde liegt, ist die analytische Lösung beispielsweise nur bei der Annahme eines eindimensionalen Strömungsprofils möglich. Ein System, welches durch eine lineare Differentialgleichung oder ein Gleichungssystem definiert wird, kann wesentlich einfacher mit der Übertragungsfunktion im Frequenzbereich beschrieben werden. Aus diesem Grund bietet die Verweilzeitanalyse mittels der Übertragungsfunktion die Möglichkeit der Betrachtung deutlich komplexerer Verweilzeitmodelle. Die Methode wurde in dieser Arbeit ebenfalls als Entfaltungsroutine in Mathematica realisiert und wird an dieser Stelle kurz vorgestellt. Letztendlich beruht diese Methode ebenfalls auf einer Kurvenanpassung im Zeitbereich.

Die normierten Messkurven können mit Fourierreihen x', y' beschrieben werden:

$$x'(t) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left[a_n \cos\left(\frac{n\pi t}{T}\right) + b_n \sin\left(\frac{n\pi t}{T}\right) \right] \quad (4.13)$$

$$y'(t) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left[a_n \cos\left(\frac{n\pi t}{T}\right) + b_n \sin\left(\frac{n\pi t}{T}\right) \right] \quad (4.14)$$

Darin ist T ein Zeitpunkt, zu dem die Messkurve wieder die Basislinie erreicht hat. a_n und b_n sind die Fourierkoeffizienten, die durch folgende Ausdrücke gegeben sind:

$$a_n = \frac{1}{T} \int_0^{2T} x'(t) \cos\left(\frac{n\pi t}{T}\right) dt$$

$$b_n = \frac{1}{T} \int_0^{2T} x'(t) \sin\left(\frac{n\pi t}{T}\right) dt \quad (4.15)$$

und

$$a_n = \frac{1}{T} \int_0^{2T} y'(t) \cos\left(\frac{n\pi t}{T}\right) dt$$

$$b_n = \frac{1}{T} \int_0^{2T} y'(t) \sin\left(\frac{n\pi t}{T}\right) dt \quad (4.16)$$

Die numerische Form der Übertragungsfunktion kann folgendermaßen dargestellt werden:

$$F(j\omega) = \frac{\int_0^{2T} y'(t) \exp(-i\omega t) dt}{\int_0^{2T} x'_1(t) \exp(-i\omega t) dt} \quad (4.17)$$

Daraus ergibt sich für die Fourierkoeffizienten folgender Zusammenhang:

$$F(j\omega) = \frac{a_{n,y} - ib_{n,y}}{a_{n,x} - ib_{n,x}} \quad (4.18)$$

Die analytisch gewonnene Form der Übertragungsfunktion kann mit der numerischen Form (Gl. (4.17)) gleichgesetzt werden. Daher können unter Annahme der Übertragungsfunktion eines Verweilzeitmodells $F(j\omega)$ die Fourierkoeffizienten einer vorhergesagten Reihe berechnet werden mit:

$$a_{n,pred} - ib_{n,pred} = (a_{n,x} - ib_{n,x}) F(j\omega) \quad (4.19)$$

Mit diesen Koeffizienten lässt sich dann über die Fourierreihenentwicklung Gl. (4.13) eine vorhergesagte Antwortkurve $y_{pred}(t)$ berechnen. Daher können wieder, wie bei der zuvor beschriebenen Entfaltung im Zeitbereich, die optimalen Parameter des Modells $F(j\omega)$ über eine Kurvenanpassung unter Minimierung der Fehlerquadratsumme

$$\varepsilon = \sum_0^{t_{max}} [y(t) - y_{pred}(t)]^2 \quad (4.20)$$

berechnet werden. Die Kurvenanpassung ist hier deutlich schneller als bei der Verwendung des Faltungsintegrals im Zeitbereich. In den einzelnen Iterationsschritten müssen nur die Fourierkoeffizienten, die sich bei Variation der Modellparameter ergeben, und die resultierenden Fourierreihen berechnet werden.

Die hier beschriebene Methode hat aber einen wesentlichen Nachteil. Bei der Kurvenanpassung werden lediglich die optimalen Modellparameter erhalten. Um die entsprechende Verweilzeitkurve zu berechnen, muss üblicherweise die Modellgleichung mit den erhaltenen Parametern berechnet werden. Wie bereits erwähnt wurde, steht aber in den Fällen, bei denen diese Methode gewählt wird, keine analytische Modellfunktion zur Verfügung, sondern nur die Übertragungsfunktion im Frequenzraum. Um die erwünschte Verweilzeitkurve zu berechnen, muss daher die Übertragungsfunktion mit den ermittelten Modellparametern invers transformiert werden. In dieser Arbeit wurde dies nach Substitution von $s = i\omega$ in die Übertragungsfunktion des Modells mittels der numerischen Umkehrung der Laplace Transformation durchgeführt. Auch hier sind wieder einige verschiedene Methoden in der Literatur bekannt und einige wurden in dieser Arbeit als Mathematica-Routinen umgesetzt. Die besten Ergebnisse wurden mit den Methoden nach DURBIN [100], STEHFEST [101] und WEEKS [102] erzielt. Bei sämtlichen Methoden handelt es sich aber um Approximationen, die auch bei den als besser bezeichneten Methoden nicht immer zufriedenstellend sind. Jede Methode hat eine gewisse Anzahl an Parametern, die individuell gewählt werden müssen. Aus diesen Gründen müssen immer verschiedene Methoden parallel durchgeführt und die Ergebnisse verglichen werden [103, 104]. Bei einigen Verweilzeitverteilungen, die beispielsweise einen sehr steilen Anstieg bei kurzen Verweilzeiten haben oder generell sehr schmal sind, versagen sämtliche Methoden der numerischen Umkehrung. Da verschiedene Approximationen immer parallel durchgeführt werden müssen und die einzelnen Rechnungen zeitaufwändig sind (~ 200 s), ergibt sich gemeinsam mit der Zeit, die für die Kurvenanpassung notwendig ist, ein insgesamt relativ hoher Zeitaufwand, der mit der Entfaltung im Zeitbereich vergleichbar ist. Aus diesem Grund und aufgrund aller Unsicherheiten, die sich bei der Auswertung ergeben, sollte diese Methode nur bei der Anpassung von Modellen verwendet werden, bei denen keine analytische Lösung im Zeitbereich verfügbar ist.

4.2.5 Kriterien für die Modellwahl

Die in diesem Kapitel vorgestellten Modelle werden für die Entfaltung der Messdaten im Zeitbereich verwendet. Wie sich während der Versuche gezeigt hat, müssen bei der Modellierung immer mehrere oder mindestens zwei Modelle in Betracht gezogen werden. Im Optimierungsalgorithmus bei der Kurvenanpassung zur Ermittlung der

Parameter eines gewählten Modells für eine einzelne Messung wird die Summe der Fehlerquadrate minimiert. Dies ist als Wertungskriterium für eine einzelne Modellanpassung ausreichend. Zum Vergleich der Anpassungsgüten bei Verwendung verschiedener Modelle ist der Einsatz weiterer Kriterien sinnvoll.

Die Verwendung des häufig zum Modellvergleich eingesetzten F-Tests [105] ist im vorliegenden Fall nicht sinnvoll, da dieser Test nur für den Vergleich von eingebetteten Modellen geeignet ist. Dies ist der Fall, wenn ein Modell die Vereinfachung eines anderen Modells darstellt. Damit wäre z.B. der Vergleich von Kurvenanpassungen unter Einsatz der empirischen Modelle A und B (siehe Kap. 2.4.2) möglich, da Modell B für sehr große t_{max} in Modell A übergeht. Für den Vergleich der empirischen Modelle und der Dispersionsmodelle ist der F-Test jedoch nicht anwendbar.

Allgemeiner einsetzbar ist das Akaike-Kriterium AIC, welches gegenüber der Summe der Fehlerquadrate auch die Anzahl der Datenpunkte und die Anzahl der Anpassungsparameter einbezieht [106]. Die allgemeine Form von AIC lautet:

$$AIC = -2\log\text{--}likelihood + 2p \quad (4.21)$$

Im besonderen Fall der Methode der kleinsten Quadrate kann das Akaike-Kriterium mit den gemessenen Werten der Antwortkurve $y(t)$ und den Modellwerten $y_{pred}(t)$ vereinfacht berechnet werden mit:

$$AIC = n \cdot \ln \left(\sum_{i=1}^n [y(t) - y_{pred}(t)]^2 \right) + 2p \quad (4.22)$$

Darin ist n die Anzahl der Datenpunkte und p die Anzahl der Anpassungsparameter (+1, da die Summe der kleinsten Quadrate bereits einer Schätzung entspricht). Beim Vergleich verschiedener Modelle bietet das Modell mit dem niedrigsten AIC-Wert die bessere Beschreibung der Daten. Die Vereinfachung in Gl. (4.22) ist genaugenommen nur gültig, wenn die Residuen normalverteilt sind. Dies ist bei den hier diskutierten Verweilzeitverteilungen nicht immer der Fall. Die Messfehler bei den hier durchgeführten spektroskopischen Messungen sind sehr gering und die senkrechten Abweichungen der modellierten und gemessenen Kurven sind daher hauptsächlich durch Abweichungen des vereinfacht angenommenen Modells vom 'wahren' Modell begründet. Aus diesem Grund sind häufig Muster im Residuen-Plot erkennbar und die Abweichungen können durchaus einer anderen Verteilung als der Gauß'schen Verteilung folgen.

Eine normierte Form des Akaike Kriteriums ist das 'Model Selection Criterion' MSC, das in der Software Scientist (Micromath, Saint Louis, USA) verwendet wird und unabhängig von den Absolutwerten der Daten ist. Es lautet:

$$MSC = \ln \left(\frac{\sum_{i=1}^n [y(t_i) - \bar{y}(t)]^2}{\sum_{i=1}^n [y(t_i) - y_{pred}(t_i)]^2} \right) - \frac{2p}{n} \quad (4.23)$$

Darin werden neben den senkrechten Abweichungen der Modellwerte von den Messdaten auch die Schwankungen der Messwerte um den Mittelwert

$$\bar{y}(t) = \sum_{i=1}^n \frac{y(t_i)}{n} \quad (4.24)$$

berücksichtigt. Beim Vergleich verschiedener Modelle ist das Modell mit einem höheren Wert von MSC besser geeignet.

4.3 Verweilzeitcharakterisierung ausgewählter mikrofluidischer Bauteile

In den vorangegangenen Kapiteln wurden die experimentelle Methode und die Auswerteprozeduren vorgestellt, die in der hier vorliegenden Arbeit entwickelt und angewendet wurden. Zusätzlich wurden die Modelle identifiziert, die für eine Beschreibung der Verweilzeitverteilung geeignet sind. Im Folgenden wird exemplarisch die Charakterisierung der Verweilzeitverteilung einiger Bauteile behandelt, bei der sämtliche vorgestellte Techniken Anwendung gefunden haben. Dabei wird der Einsatz der entwickelten Methoden verdeutlicht und die Interpretation der Ergebnisse gezeigt. Die mikrofluidischen Bauteile, die eingesetzt und charakterisiert wurden, sind in Kap. 3.1 beschrieben.

4.3.1 Verweilzeitverteilung des Reaktors mit Split-and-Recombine Struktur

An dieser Stelle werden die Verweilzeitverteilungen des in Abb. 3.5 gezeigten Split-and-Recombine (SAR) Reaktors interpretiert und diskutiert, die durch Einsatz und Vergleich verschiedener Modelle und Entfaltungsmethoden ermittelt wurden und die realen Bedingungen in bester Näherung beschreiben. Detaillierte Ergebnisse, die sich bei der Modellwahl, Modellanpassung und Auswertemethode ergeben, werden im nächsten Unterkapitel erläutert.

Beim Glasreaktor mit Split-and-Recombine Struktur wurde ein Reaktionskanal, der sich vom Eingang bis zur ersten Windung erstreckt (siehe Abb. 3.5), untersucht. Die Messungen wurden in einem Volumenstrombereich von 0,025 mL/min bis 3,00 mL/min mit jeweils drei Wiederholungsmessungen durchgeführt. In Abb. 4.27 sind die Verweilzeitverteilungen dargestellt, die sich aus der Entfaltung im Zeitbereich und der Modellierung mit dem empirischen Modell B ergeben. Aus den drei Einzelergebnissen wurde jeweils eine repräsentative Verweilzeitkurve ausgewählt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit und Vergleichbarkeit wurde die dimensionslose Darstellung über der dimensionslosen Zeit θ in dem für diese Arbeit üblichen Bereich $0 \leq \theta \leq 3$ gewählt. Da die Verweilzeitkurven dieses Bauteils sehr nahe beieinander liegen ist zusätzlich ein vergrößerter Bereich dargestellt (Abb. 4.27, unten).

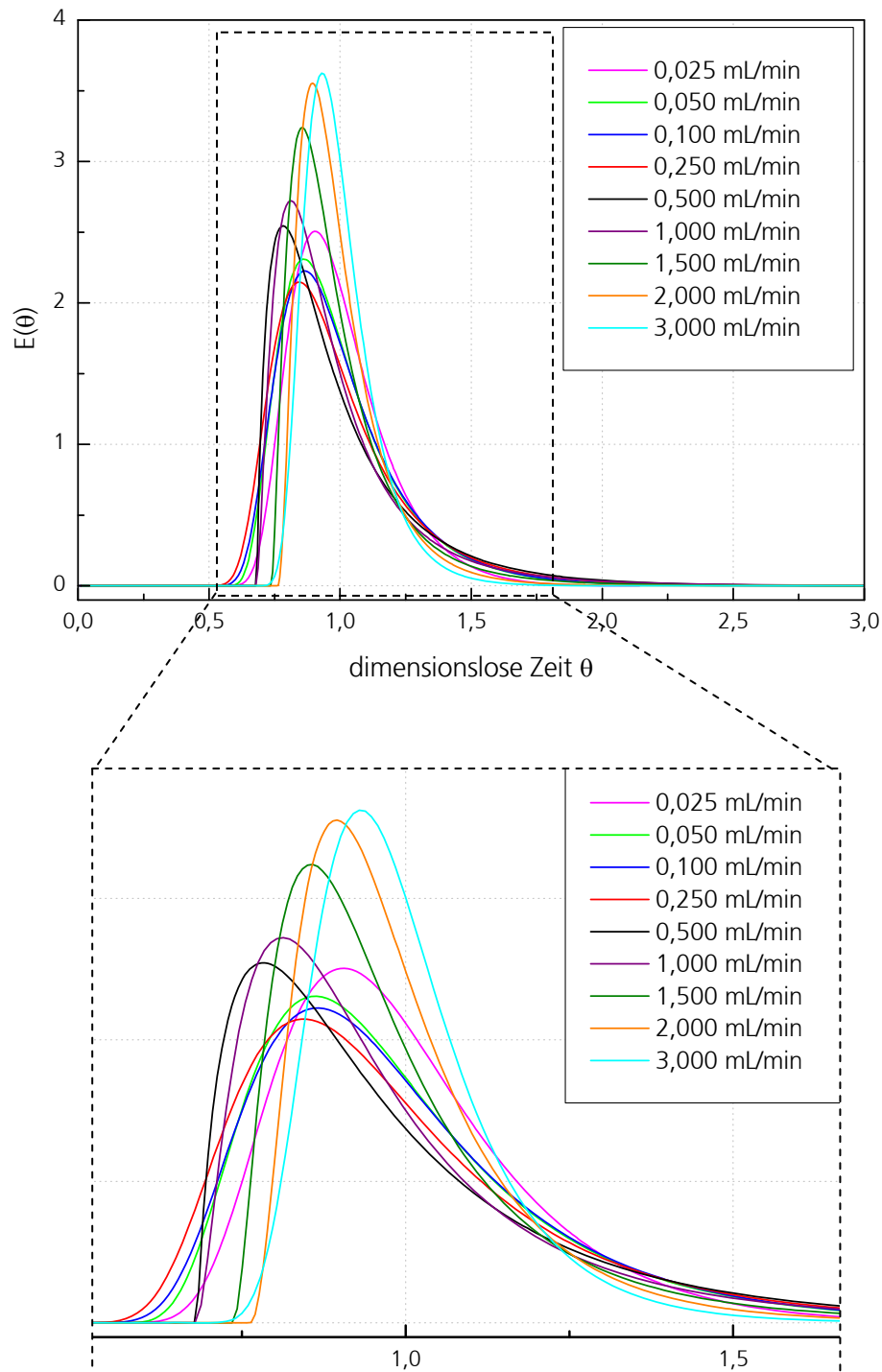


Abb. 4.27: Dimensionslose Verweilzeitverteilungen des Reaktors mit Split-and-Recombine (SAR) Mischstruktur (Anpassung mit Modell B)

Die Verweilzeitverteilungen sind bei höheren Volumenströmen recht schmal, werden aber bei niedrigeren Volumenströmen breiter. Außerdem nimmt die Asymmetrie bei niedrigeren Volumenströmen ebenfalls zu und das Maximum der Verweilzeitkurve $E(\theta)_{\max}$ verschiebt sich zu kürzeren dimensionslosen Zeiten θ . Auffällig ist aber, dass die Verteilungen bei Volumenströmen $< 0,250$ mL/min entgegen dem vorherigen Trend

wieder schmaler und vor allem symmetrischer werden und $E(\theta)_{max}$ wieder einen höheren Wert annimmt und sich zu längeren θ verschiebt.

Übersichtlicher lässt sich dieses Verhalten bei Betrachtung der statistischen Momente darstellen. Die dimensionslosen Varianzen und Schiefen wurden für alle ermittelten Verteilungen aus der Modellgleichung mit den aus der Kurvenanpassung erhaltenen Parametern entsprechend Gl. (2.30) berechnet. Die Diagramme mit den ermittelten Daten sind in Abb. 4.28 dargestellt. Die Fehlerbalken zeigen die Abweichungen, die sich bei der Auswertung der Wiederholungsmessungen ergeben. Wie im Diagramm auf der linken Seite zu sehen ist, wird die Varianz ausgehend vom niedrigsten Volumenstrom bei 0,025 mL/min bei höheren Volumenströmen größer und ändert sich im Bereich $0,25 \leq \dot{V} \leq 1,00$ mL/min nur geringfügig. Ab einem Volumenstrom von 1,00 mL/min nimmt der Wert wieder rapide ab.

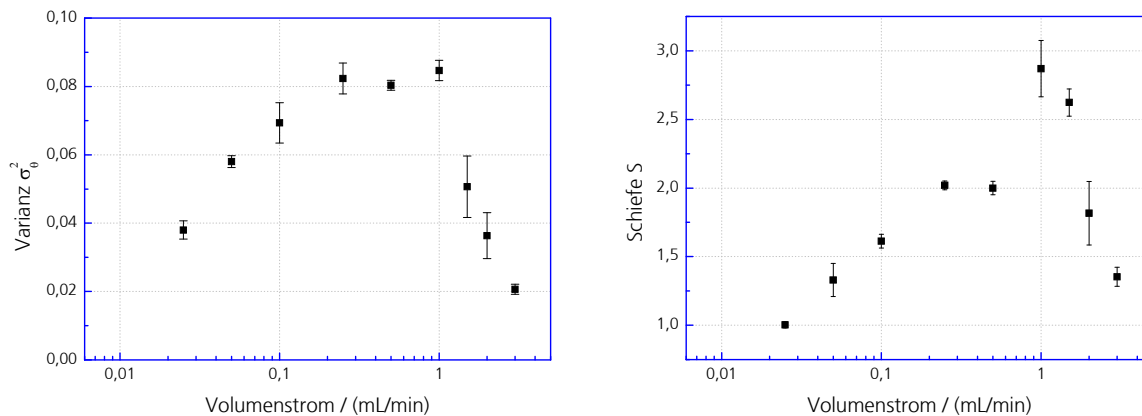


Abb. 4.28: Dimensionslose Varianzen (links) und Schiefen (rechts) der Verweilzeitverteilungen des Reaktors mit Split-and-Recombine (SAR) Mischstruktur

Die Schiefe im Diagramm auf der rechten Seite zeigt einen ähnlichen Verlauf. Hier ist ebenfalls bei 1,00 mL/min ein Maximum erreicht. Die Varianz ist ein Maß für die Breite einer Verteilung und damit auch für die absolute Abweichung von der Kolbenströmung. Die Schiefe einer Verteilung kann als Maß für die Abweichung von der Normalverteilung betrachtet werden. Bei den hier betrachteten Bauteilen wird diese Abweichung aufgrund der Strömung im niedrigen *Re*-Zahl-Bereich hervorgerufen, wenn Wandreibungskräfte und innere Reibungskräfte gegenüber den Trägheitskräften deutlich überwiegen und deshalb ein verzerrtes Konzentrationsprofil verursachen. Die Schiefe zeigt daher, wie stark dieses Konzentrationsprofil, das sich negativ auf die Verweilzeitverteilung auswirkt, am Ende des Reaktionskanals ausgeprägt ist.

Das nicht monotone Verhalten, das in den Diagrammen in Abb. 4.28 zu sehen ist, lässt sich folgendermaßen interpretieren. Bei geringen Volumenströmen ist die Mischwirkung der Mischstruktur, nicht zuletzt aufgrund der relativ großen Kanalstrukturen und geringen Druckabfällen, gering. Folglich bewirkt hauptsächlich molekulare Diffusion die Vermischung in transversaler Richtung. Dies ist anhand der zunehmenden Symmetrie der Verweilzeitkurven bei niedrigen Volumenströmen erkennbar, da diffusionskontrollierte Prozesse meistens einer Normalverteilung unterliegen. Die mittlere Verweilzeit ist bei niedrigen Volumenströmen lang und daher steht relativ viel Zeit für diesen sehr langsamen Prozess zur Verfügung. Dadurch wird einer Verbreiterung der Verteilung aufgrund von konvektiven Effekten entgegengewirkt. Auffällig ist aber, dass die mittleren Verweilzeiten bei den niedrigen Volumenströmen (z.B. 0,025 mL/min – 0,1 mL/min), die im Bereich 140 s – 35 s liegen und bei denen anhand der Verweilzeitverteilungen signifikante transversale Vermischung beobachtet werden kann, deutlich kürzer sind als die Zeit, die durch einfache Abschätzung der Zeitkonstante der Diffusion t_d (Gl.(2.7)) für die vorliegende Kanalgeometrie zu erwarten ist ($t_d > 400$ s). Dies ist auf die Wirkung von Konzentrationsgradienten zurückzuführen, die, wie bereits in Kap. 2.1.4 anhand der Taylor-Dispersion diskutiert wurde, deutlich beschleunigte transversale Ausgleichsprozesse ermöglichen. Konzentrationsgradienten treten im hier betrachteten Fall einerseits, wie bei der Taylor-Dispersion, auf Grund der Geschwindigkeitsgradienten infolge von verzerrten Strömungsprofilen und andererseits wegen der geometrisch erzwungenen Umorganisation der Strömung in der Split-and-Recombine Struktur auf.

Wird der Volumenstrom erhöht, steht weniger Zeit für die beschleunigten, aber trotzdem vergleichsweise langsamen Diffusionsvorgänge zur Verfügung und die Verteilungen werden demzufolge breiter, weil benachbarte Fluidelemente durch ein verzerrtes Strömungsprofil schneller auseinander gezogen werden und nicht mehr miteinander vermischt werden können. Zudem werden die Verteilungen aufgrund des ausgeprägten Konzentrationsprofils asymmetrischer. Diesen Vorgängen wird aber durch die erzwungene Umorganisation von Fluidschichten aufgrund der Aufteilung und Zusammenführung entgegengewirkt. Bei niedrigen Volumenströmen bewirkt das Split-and-Recombine Prinzip, dass Fluidelemente nicht dauerhaft in bestimmten radialen Positionen verharren, sondern verschiedene Bereiche der Querschnittsfläche durchströmen und so verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten erfahren. Diese Vorgänge schränken die Verbreiterung aber erst bei höheren Volumenströmen $> 1,00$ mL/min effektiv ein. Erst dann werden Trägheitskräfte signifikant, die eine wirksame Umorganisation der Strömung bewirken und so effektive transversale Vermischung ermöglichen.

Die anhand der Verweilzeitverteilung durchgeführten Beobachtungen können mit der axialen Peclet-Zahl Pe_{ax} quantifiziert werden, die mit den Momenten der Verweilzeitverteilung in folgendem Zusammenhang steht [72]:

$$\sigma^2 = \frac{2}{Pe_{ax}} + \frac{8}{Pe_{ax}^2} \quad (4.25)$$

Darin ist Pe_{ax} definiert als

$$Pe_{ax} = \frac{\bar{u}L}{D_{ax}}. \quad (4.26)$$

Diese Beziehungen sind von dem eindimensionalen Dispersionsmodell abgeleitet. Sie können aber universeller angewendet werden, da der Koeffizient D_{ax} in der Modelldefinition alle Vorgänge wie beispielsweise molekulare Diffusion, konvektive Verbreiterung und turbulente Vermischung vereinigt, die eine Abweichung von der Kolbenströmung verursachen. Turbulente Vermischung tritt im vorliegenden Fall nicht auf und daher wird die axiale Dispersion durch molekulare Diffusion und konvektive Effekte, die bei laminarer Strömung auftreten, bestimmt. In Abb. 4.29 ist Pe_{ax} in Abhängigkeit des Volumenstroms aufgetragen. Da höhere Pe_{ax} -Zahlen auf geringere axiale Dispersion und damit geringere Verbreiterung der Verweilzeitverteilung hinweisen, lassen sich auch aus diesem Diagramm ähnliche Schlussfolgerungen ziehen wie aus der Analyse der Varianzen.

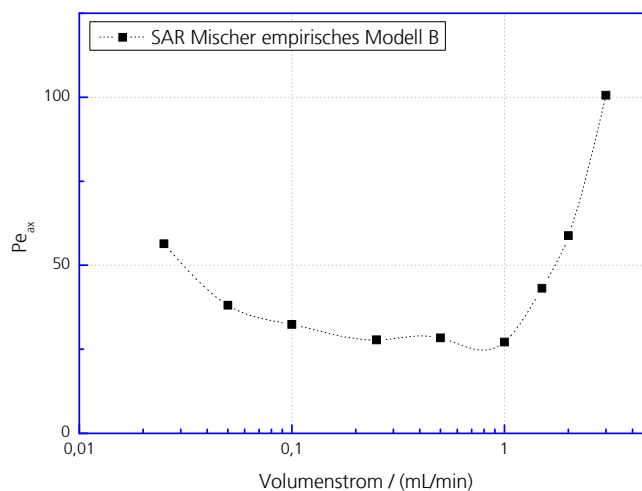


Abb. 4.29: Entwicklung der axialen Peclet-Zahl in Abhängigkeit des Volumenstroms (für Split-and-Recombine (SAR) Reaktor unter Einsatz des empirischen Modells B)

Die Pe_{ax} -Zahl ist eine bauteilspezifische Kennzahl, die außer auf die Strömungsgeschwindigkeit auch auf die Länge der betrachteten Mischstrecke bzw. des Bauteils bezogen ist. Daher kann Pe_{ax} beispielsweise zum Vergleich zweier mikrofluidischer

Bauteile herangezogen werden. Mit Hilfe der Pe_{ax} -Zahl und Gl. (4.26) lässt sich zusätzlich der Dispersionskoeffizient D_{ax} abschätzen, der eine für die betrachtete Mischstruktur spezifische Größe darstellt. Der Verlauf von D_{ax} für den Split-and-Recombine Mischer im betrachteten Volumenstrombereich ist in Abb. 4.30 in doppeltlogarithmischer Darstellung aufgetragen.

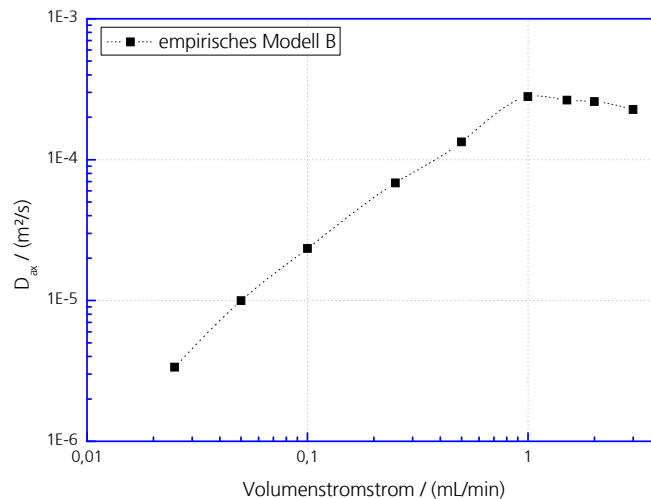


Abb. 4.30: Entwicklung des axialen Dispersionskoeffizienten D_{ax} in Abhängigkeit des Volumenstroms (für Split-and-Recombine (SAR) Reaktor unter Einsatz des empirischen Modells B)

Erwartungsgemäß nimmt D_{ax} mit steigendem Volumenstrom größere Werte an und die Abhängigkeit ist im Bereich $0,025 \leq \dot{V} \leq 1,00$ mL/min annähernd linear. Auffällig ist aber, dass bei 1 mL/min ein Maximum erreicht wird und der Wert bei höheren Volumenströmen konstant bleibt bzw. geringfügig abnimmt. Demnach wird die axiale Verbreiterung mit der betrachteten Mischstruktur im entsprechenden Volumenstrom-Bereich effektiv eingeschränkt.

4.3.2 Modellwahl beim Reaktor mit Split-and-Recombine Mischstruktur

Die im vorigen Kapitel gezeigten Ergebnisse wurden mit Hilfe der Entfaltung im Zeitbereich unter Einsatz des empirischen Modells B ermittelt. Da aber im Vorfeld nicht klar war, welche der zuvor entwickelten Auswertemethoden und als geeignet erachteten Modelle die besten Ergebnisse liefern, wurde die Auswertung zusätzlich mit weiteren Methoden zur Entfaltung und unter Einsatz weiterer Modelle durchgeführt. Es musste dann eine sinnvolle Vorgehensweise zur Beurteilung der unterschiedlichen Ergebnisse und letztendlich zur Identifizierung der Verteilung, die das Verweilzeitverhalten des Bauteils in bester Näherung wiedergibt, gefunden werden.

In Abb. 4.31 sind die Verteilungen dargestellt, die durch Entfaltung im Zeitbereich unter Anwendung des empirischen Modells A und des Dispersionsmodells erhalten wurden.

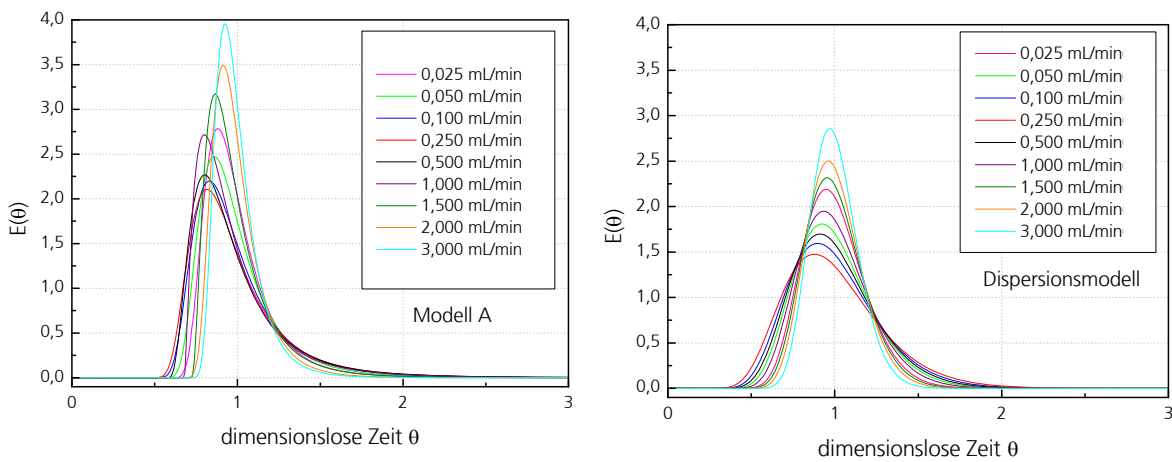


Abb. 4.31: Dimensionslose Verweilzeitverteilungen des Reaktors mit Split-and-Recombine Mischstruktur bei Anwendung weiterer Modelle; links: Anpassung mit empirischem Modell A, rechts: Anpassung mit Dispersionsmodell

Die Verteilungen, die bei der Modellierung mit dem empirischen Modell A resultieren, sind den zuvor gezeigten Verteilungen des Modells B relativ ähnlich. Die Maxima der Verteilungen sind aber etwas höher und der Anstieg an der linken Flanke ist meistens steiler.

Eine deutlich andere Form haben die Verteilungen, die mit dem Dispersionsmodell erhalten werden. Da nur zwei Parameter angepasst werden, ist die Kurvenform einheitlicher als bei den flexibleren empirischen Funktionen. Dies äußert sich in der Symmetrie der Verteilungen. Lediglich im Bereich $0,10 \leq \dot{V} \leq 0,50$ mL/min ist eine leichte Asymmetrie erkennbar. Desweiteren sind die Verteilungen des Dispersionsmodells auf den ersten Blick breiter als bei den empirischen Modellen. Da aber die Verteilungen der empirischen Modelle deutlich schmaler und zusätzlich asymmetrischer sind, kann das Tailing erheblichen Einfluss auf die Varianzen der Verteilungen haben. Dieser Einfluss ist aus einer derartigen visuellen Betrachtung der Verteilungen nicht ersichtlich und muss durch weitere Analysen ermittelt werden.

Eine weitere Möglichkeit zur visuellen Beurteilung der Eignung der verschiedenen Modelle bei einer einzelnen Messung ist der Vergleich mit der direkt entfalteten Kurve. In Abb. 4.32 sind die Verteilungen, die bei der Modellanpassung im Zeitbereich erhalten wurden, gemeinsam mit der Verteilung, die durch direkte Entfaltung der gemessenen Signale einer Messung bei 0,10 mL/min unter Einsatz des Filters (F3) (Gl. (4.10)) berechnet wurde, dargestellt.

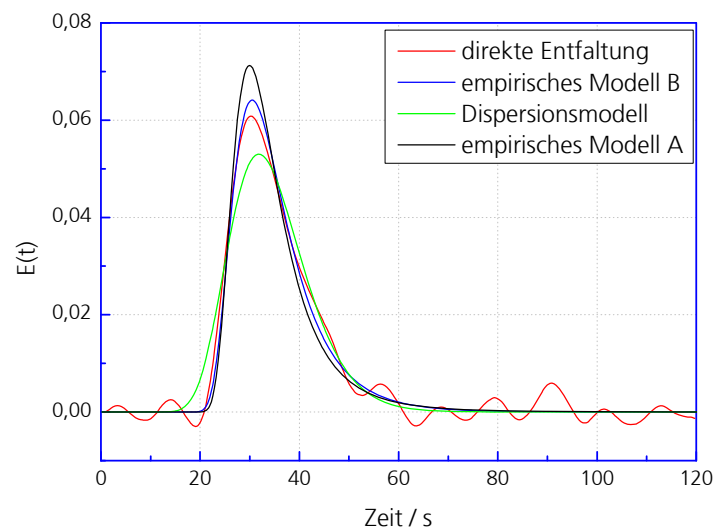


Abb. 4.32: Vergleich der ermittelten Verweilzeitmodelle mit der direkten Entfaltung (Reaktor mit Split-and-Recombine Struktur bei 0,10 mL/min)

Das Dispersionsmodell zeigt deutliche Abweichungen im Anstieg und im Maximum der Verweilzeitverteilung. Beim Modell A sind ebenfalls deutliche Abweichungen im Maximum erkennbar. Das Modell B zeigt die wenigsten Abweichungen zur direkt entfalteten Kurve. Der Anstieg der Kurve wird aber mit Modell B etwas steiler beschrieben und im Bereich des Maximums sind Abweichungen erkennbar. Wie aber bereits in Kap. 4.2.2 erwähnt wurde, wird die Verweilzeitkurve bei der direkten Entfaltung durch Einsatz des Filters beeinflusst. Die in der hier gezeigten Kurve sichtbaren Oszillationen lassen eine Dämpfung des Peaks erahnen, die zu der sichtbaren Abweichung führen kann. Generell lässt sich aber sagen, dass die beiden sehr unterschiedlichen Entfaltungsmethoden bei Einsatz eines geeigneten Modells (hier Modell B) sehr ähnliche Ergebnisse liefern und ein Vergleich im Hinblick auf die Modellvalidierung sinnvoll ist.

Trotz der Unterschiede der angepassten Modelle, die in Abb. 4.32 sichtbar sind, sind die Abweichungen deutlich weniger ausgeprägt bei Betrachtung der resultierenden Faltungsprodukte, die in Abb. 4.33 gemeinsam mit den experimentell gemessenen Antwortsignalen dargestellt sind. Obwohl die zugrunde liegenden Modelle deutliche Unterschiede aufweisen, sind die Faltungsprodukte sehr ähnlich und auf den ersten Blick würden alle Kurvenanpassungen eine sehr gute Näherung suggerieren.

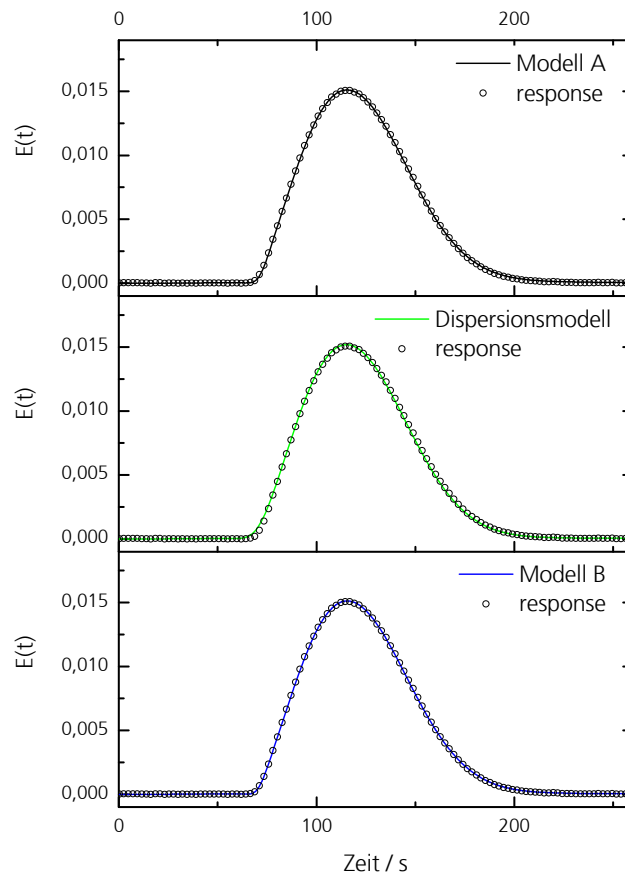


Abb. 4.33: Vergleich der Faltungsprodukte der Modellanpassungen mit dem gemessenen Antwortsignal (Reaktor mit Split-and-Recombine Struktur bei 0,10 mL/min)

Daraus folgt, dass auch bei sehr guten Modellanpassungen unter Einsatz der hier erhaltenen Messkurven detailliertere Betrachtungen notwendig sind. Deswegen wurde eine Analyse der Residuen durchgeführt, die in Abb. 4.34 für die zuvor gezeigten Kurvenanpassungen dargestellt sind. Zur leichteren Identifizierung der Bereiche, bei denen Abweichungen auftreten, ist zusätzlich das gemessene Antwortsignal aufgetragen. Wie in den Residuenplots zu sehen ist, sind bei allen Kurvenanpassungen Muster erkennbar. Dies weist darauf hin, dass alle hier angewendeten Modelle Unterschiede zur wahren Verweilzeitverteilung aufweisen, die aber unterschiedlich ausgeprägt sind. Die Anpassung mit zugrunde liegendem Dispersionsmodell zeigt die größten Abweichungen direkt beim Anstieg, an der linken Flanke und im Maximum. Die Anpassung mit Modell B zeigt die geringsten Abweichungen an der linken Flanke der Verteilung und mit beiden empirischen Modellen kann das Maximum gut beschrieben werden. An der rechten Flanke der Verteilung sind bei Einsatz aller Modelle ähnliche Abweichungen erkennbar, wobei das Tailing mit dem empirischen Modell B am besten abgebildet wird. Das Tailing wird mit dem Dispersionsmodell nicht ausreichend gut beschrieben und mit Modell A ist es zu stark ausgeprägt. Bei allen Modellen ist eine Abweichung im hinteren Bereich des Tailings erkennbar, die aber durch einen leichten

Basisliniendrift beim Eingangssignal, der im Faltungsprodukt bestehen bleibt, erklärt werden kann.

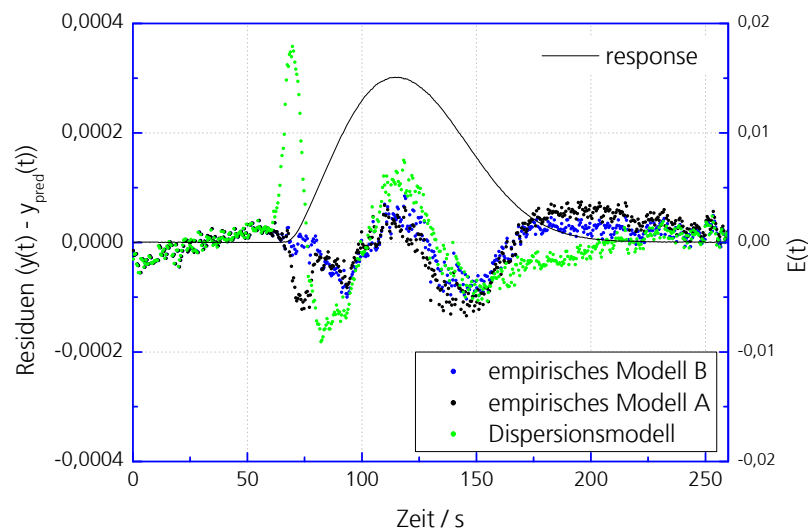


Abb. 4.34: Residuenplots der Modellanpassungen

Die in Abb. 4.34 gezeigten Residuen lassen sich folgendermaßen erklären. Aus dem im vorigen Kap. 4.3.1 beobachteten Verhalten im gesamten untersuchten Volumenstrombereich lässt sich für die hier exemplarisch diskutierte Verweilzeitverteilung bei 0,10 mL/min ableiten, dass die Verteilung in gewissem Maße asymmetrisch sein muss. Die Verweilzeit ist zu kurz, um durch diffusionskontrollierte Ausgleichsprozesse signifikante transversale Vermischung zu erreichen. Gleichzeitig ist die konvektive Vermischung in der Split-and-Recombine Struktur in diesem Volumenstrombereich aufgrund der schwächeren Trägheitskräfte und einer daher schwächer ausgeprägten Umorganisation der Strömung wenig intensiv. Die Folge dessen ist, dass die Strömung geordnet ist und ausgeprägten laminaren Charakter hat. In zentral fließenden Bereichen in denen geringe Reibungskräfte herrschen, wird eine Konvektionsfront aufrechterhalten, die in einem steilen Anstieg der Verweilzeitkurve resultiert. In Wandnähe befindliche Strömungsanteile, die aufgrund der dort wirkenden Reibungskräfte deutlich langsamer strömen, bewirken ein Tailing der Verweilzeitkurve. Wie anhand der Betrachtung der empirischen Modelle in Kap. 2.4.2 gesehen werden konnte, ermöglicht ein niedriger Wert des Parameters N in der Modellgleichung die Beschreibung von ausgeprägtem Tailing. Gleichzeitig ermöglicht ein niedriger Wert des Parameters M einen steilen Anstieg der linken Flanke der Verweilzeitkurve. Insbesondere beim Modell B äußert sich dies in den in Abb. 4.34 gezeigten Residuen, die beste Anpassung dieser beiden Bereiche aufzeigen.

Für die bisherigen Betrachtungen zur Modellwahl wurde eine einzelne Messung bei 0,10 mL/min herangezogen, um die auftretenden Abweichungen und die Empfindlichkeit der Kurvenanpassung bei der Entfaltung aufzuzeigen. Wie daraus deutlich wurde, müssen auch bei offensichtlich guten Kurvenanpassungen detailliertere Analysen durchgeführt werden und verschiedenen Modelle sollten dazu vergleichend eingesetzt werden. Zum Vergleich der Modelle im gesamten bei einer Messreihe durchgeführten Volumenstrombereich eignen sich die in Kap. 4.2.5 behandelten Selektionskriterien. Die übersichtlichste Darstellung für den vorliegenden Anwendungsfall bietet das 'Model Selection Criterion' MSC nach Gl. (4.23), das vom Akaike-Kriterium abgeleitet ist und aus den quadrierten Residuen berechnet wird. In Abb. 4.35 sind die Werte für MSC aus den Anpassungen mit den drei behandelten Modellen im betrachteten Volumenstrombereich gezeigt. Höhere Werte von MSC weisen auf eine bessere Anpassung bzw. einen größeren Informationsgehalt des Modells hin. Aufgetragen sind die Mittelwerte, die Fehlerbalken zeigen die Abweichungen, die sich aus drei Wiederholungsmessungen ergeben.

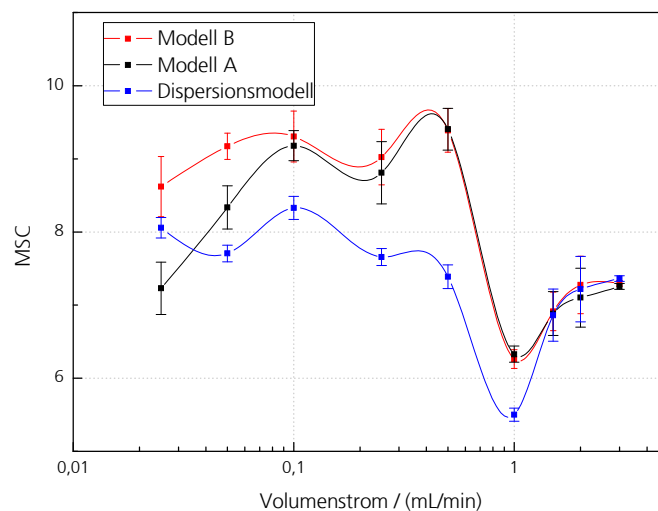


Abb. 4.35: Werte für MSC bei Anwendung verschiedener Modelle bei der Entfaltung mit Kurvenanpassung im gesamten betrachteten Volumenstrombereich (SAR-Reaktor)

Bei Volumenströmen $> 1,00$ mL/min ist die Anpassung mit allen Modellen ähnlich gut. Dies ist der Bereich, in dem einerseits durch die effektive wiederholte Umorganisation der Strömung und zusätzlich durch trägheitsbedingte Wirbelablösungen an den zahlreichen Umlenkungen gute transversale Vermischung aufgrund der Mischstruktur erzielt wird. In der Gesamtheit erfolgt aufgrund der erwähnten Vorgänge eine Angleichung der Strömungsgeschwindigkeiten einzelner Fluidelemente, wodurch schmale und recht symmetrische Verteilungen erhalten werden, die mit allen Modellen gut beschrieben werden können.

Im Bereich $0,10 \leq \dot{V} \leq 1,00$ mL/min sind die Güten der Anpassungen mit Modell A und B ähnlich, aber die Anpassung mit dem Dispersionsmodell ist hier deutlich schlechter. Die Gründe dafür wurden bereits anhand der Modellanpassung und der Residuen (Abb. 4.34) bei $\dot{V} = 0,10$ mL/min diskutiert und gelten mit zunehmender Prägung bei zunehmendem Volumenstrom in diesem Strömungsbereich.

Bei sehr niedrigen Volumenströmen, bei denen die Verweilzeitverteilungen aufgrund längerer, für diffusive laterale Ausgleichsprozesse zur Verfügung stehender Zeiten wieder symmetrischer sind, wird die Beschreibung mit dem Dispersionsmodell gegenüber den höheren Volumenströmen wieder besser. Hier wird der asymptotische Grenzbereich der Konvektions-Diffusionsgleichung bei langen Verweilzeiten erreicht, der in Kap. 2.4.1 diskutiert wurde und die Beschreibung der Verweilzeitverteilung mit dem eindimensionalen Dispersionsmodell trotz zunehmend laminarer Strömung erlaubt. In diesem Bereich zeigt das empirische Modell A deutliche Schwächen. Das Modell A wurde bei der hier gezeigten Betrachtung eingesetzt, weil es die Beschreibung von asymmetrischen Verteilungen mit weniger Anpassungsparametern als das Modell B ermöglicht. Dadurch wurde eine Verbesserung der Wiederholbarkeit und eine Verkürzung der Rechenzeit bei der Entfaltung angestrebt. Die Vereinfachung von Modell B zu Modell A geschieht aber bei großen Werten des Modellparameters t_{max} , der die maximale Verweilzeit bestimmt. Dadurch sind die Verteilungen bei langen mittleren Verweilzeiten bei Einsatz des Modells A sehr asymmetrisch und ermöglichen keine gute Anpassung bei den hier gezeigten niedrigen Volumenströmen. Eine Verbesserung der Wiederholbarkeit wurde ebenfalls nicht erreicht. Das Modell B liefert auch bei den niedrigen Volumenströmen die beste Beschreibung der Verweilzeitverteilungen. Dies wird durch den Parameter M erreicht, der mit steigendem Wert einen sigmoidalen Verlauf von Term 2 in Gl. (2.45) bewirkt und so einen flachen, zunehmend glockenförmigen Verlauf der Verweilzeitkurve erlaubt, aber trotzdem noch leichte Asymmetrie zeigt.

Wie sich aus der geführten Diskussion ergibt, sind die empirischen Modelle und insbesondere das Modell B aufgrund der Modellstruktur und der Wirkweise der einzelnen Parameter sehr gut geeignet, um die Verweilzeitverteilung des betrachteten Bauteils in den untersuchten Strömungsbereichen abzubilden. Zur Verdeutlichung sind in Abb. 4.36 die Modellparameter N und M der ermittelten Verteilungen für den betrachteten Volumenstrombereich aufgetragen. Bei hohen Volumenströmen sind die Verteilungen schmal und weisen nur geringes Tailing auf und daher nimmt der Parameter N hohe Werte an. Gleichzeitig ist der Wert des Parameters M hoch, was auf die Symmetrie der Verweilzeitverteilung aufgrund von effektiver Angleichung der Strömungsgeschwindigkeiten hinweist. Mit sinkendem Volumenstrom wird die

Strömung zunehmend geordneter. Aufgrund der schwächer werdenden Trägheitskräfte und zunehmender Reibungskräfte nimmt das Tailing zu, was sich in einem niedrigeren Wert von N manifestiert, und gleichzeitig bildet sich zunehmend eine Konvektionsfront in der Mitte des Kanals aus, was zu einem steilen Anstieg der Verweilzeitkurve führt und mit niedrigen Werten für M erfasst wird. Bei sehr niedrigen Volumenströmen, bei denen laterale Diffusionsvorgänge Bedeutung gewinnen, nimmt der Wert des Parameters N wieder zu. Dies geschieht allerdings nur geringfügig, was auf nur schwache Verbesserung des Tailing-Verhaltens im diffusionskontrollierten Bereich hinweist. Allerdings wird die Tracerfront in den schneller fließenden Bereichen durch Diffusionsvorgänge aufgelöst, was einen flacheren Anstieg der Verweilzeitkurve zur Folge hat und durch die deutlich steigenden Werte von M beschrieben wird.

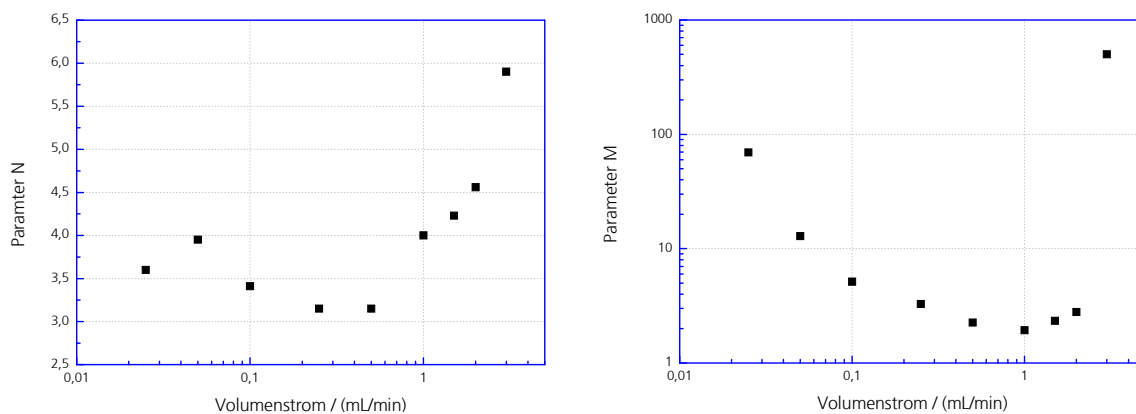


Abb. 4.36: Entwicklung der Parameter N (links) und M (rechts) des empirischen Modells B

Generell muss aber angemerkt werden, dass die Wiederholbarkeit der Modellanpassung beim Einsatz der empirischen Modelle geringfügig schlechter ist als beim Dispersionsmodell. Wie bereits in Abb. 4.33 zu sehen war, beeinflusst die Kurvenform des Modells das Faltungsprodukt bei den hier gezeigten Messungen nur schwach. Dabei wirkt sich die Varianz der Verteilungen aber deutlich stärker aus als die Schiefe der Kurve. Daher wird die Wiederholbarkeit durch geringe Unterschiede der Asymmetrie, die sich zwangsläufig bei der Modellanpassung verschiedener Messungen ergeben, beeinflusst.

Das Modell B ermöglicht bei dem Split-and-Recombine Reaktor im größten Volumenstrombereich die beste Beschreibung der gemessenen Verweilzeitverteilungen. Der funktionale Zusammenhang der Parameter in der Modellgleichung ermöglicht die Erfassung der verschiedenartigen Transportprozesse, die im hier betrachteten Strömungsbereich auftreten und ebenso verschiedenartige Verteilungen hervorrufen. Diese Flexibilität ist beispielsweise mit dem Dispersionsmodell nicht gegeben. Zur Veranschaulichung der Auswirkungen der unterschiedlich modellierten Verteilungen sind in Abb. 4.37 die Momente, die sich aus den Modellen ergeben, aufgetragen. Wie

aus den bisherigen Betrachtungen bereits ersichtlich ist, sind die Varianzen bei Einsatz des Modells B und des Dispersionsmodells an den Grenzen des betrachteten Volumenstrombereichs ähnlich. Im Bereich $0,10 \leq \dot{V} \leq 1,50$ mL/min sind jedoch signifikante Unterschiede der Varianzen erkennbar.

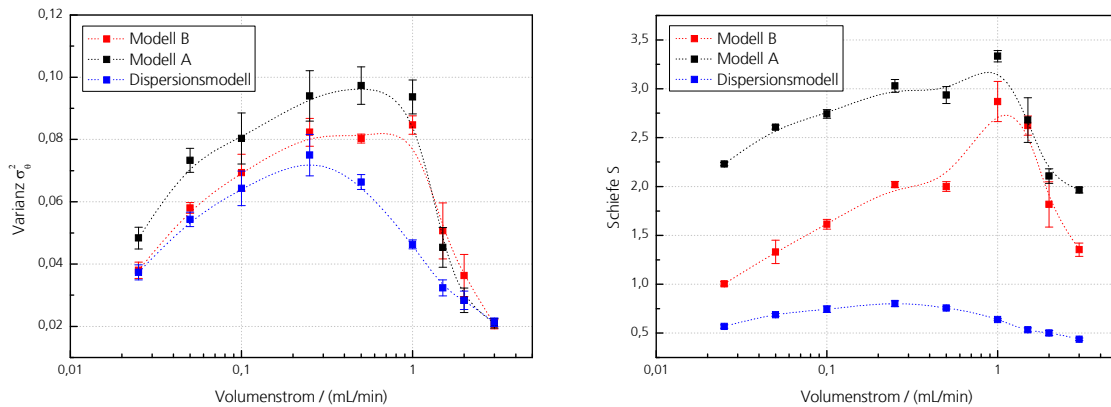


Abb. 4.37: Dimensionslose Varianzen (links) und Schiefen (rechts) der ermittelten Verweilzeitverteilungen beim Einsatz verschiedener Modelle (SAR-Reaktor)

Gravierende Unterschiede sind bei Betrachtung der Schiefen in Abb. 4.37, rechts erkennbar. Die Asymmetrie der Verteilungen kann mit dem Dispersionsmodell nicht gut beschrieben werden. Daher ergibt sich nur ein leichter Anstieg der Schiefe im mittleren Volumenstrombereich. Beim Modell B nimmt der Grad der Schiefe primär aufgrund der zuvor diskutierten Änderung des Parameters M mit steigendem Volumenstrom stetig zu. Bei 1,00 mL/min wird ein Maximum erreicht und die Schiefe nimmt anschließend bei noch höheren Volumenströmen wieder rapide ab. Wie bereits diskutiert wurde, erfolgt dies aufgrund der intensiven transversalen Vermischung, die durch steigende Werte der Parameter N und M erfasst wird. Beim Modell A ist der Grad der Schiefe erwartungsgemäß im gesamten Bereich sehr hoch. Insbesondere bei niedrigen Volumenströmen und daher langen mittleren Verweilzeiten treten große Abweichungen auf, weil mit dem Modell in diesen Fällen keine symmetrischen Verteilungen beschrieben werden können.

In Abb. 4.38 sind die axialen Pe -Zahlen und die axialen Dispersionskoeffizienten dargestellt, die sich aus der Modellierung mit den verschiedenen Modellen ergeben. Im Falle der empirischen Modelle wurden die Werte gemäß Gl. (4.25) und (4.26) berechnet und beim Dispersionsmodell wurden die aus der Modellanpassung erhaltenen Werte für Pe_{ax} verwendet. Das Dispersionsmodell zeigt bei der Entwicklung der Pe_{ax} -Zahl außer bei hohen Volumenströmen die höchsten Werte. Generell ist der Verlauf ähnlich zu den empirischen Modellen, nur im Bereich $0,50 \leq \dot{V} \leq 1,50$ mL/min sind deutliche Unterschiede erkennbar und die Pe_{ax} -Zahl wird beispielsweise bei 1,00 mL/min fast

doppelt so hoch geschätzt wie bei den empirischen Modellen. Ebenso zeigt D_{ax} beim Einsatz aller Modelle einen recht ähnlichen Verlauf, wobei nur bei Volumenströmen $\geq 0,5$ mL/min deutliche Abweichungen sichtbar sind.

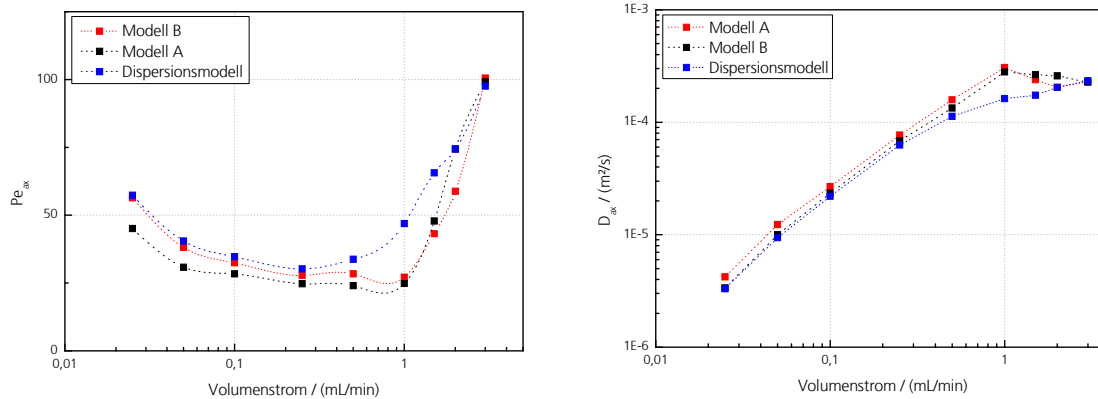


Abb. 4.38: Entwicklung der axialen Peclet-Zahl (links) und des axialen Dispersionskoeffizienten (rechts) bei Einsatz der verschiedenen Modelle in Abhängigkeit des Volumenstroms

Die deutlichen Unterschiede der Kurvenformen der mit den verschiedenen Modellen erhaltenen Verteilungen werden in den Verläufen von Pe_{ax} und D_{ax} nicht reflektiert, da diese lediglich aus den Varianzen abgeschätzt werden, die aber nur die absoluten Abweichungen von der Kolbenströmung beschreiben. Somit wird nur das Maß der Verbreiterung der Verweilzeitkurve beschrieben, aber die zugrunde liegenden Mechanismen bleiben verborgen. Im vorliegenden Fall der weitgehend determinierten laminaren Strömung, bei der die Effekte, die zur Verbreiterung der Verweilzeitverteilung führen können, bekannt sind, bietet daher die Analyse der Schiefe von Verteilungen eines geeigneten Modells (in vorliegendem Fall Modell B) einen sinnvollen Informationsgewinn. Ist der Grad der Schiefe gering, wird gute transversale Vermischung am Ende des betrachteten Bauteils erreicht. Im vorliegenden Fall ist dies der Fall bei niedrigem Volumenstrom und daher langer Diffusionszeit und bei höheren Volumenströmen und daher intensiver konvektiver Vermischung. Ist der Grad der Schiefe hoch, weist dies auf unzureichende transversale Vermischung hin, die die Ausbildung von Konzentrationsgradienten, die aufgrund der inhomogenen Geschwindigkeitsverteilung im Strömungskanal auftreten, nicht kompensieren kann.

Die in diesem Unterkapitel beschriebenen Arbeiten sollten anhand einer Messreihe eines mikrofluidischen Bauteils verdeutlichen, wie bei der Modellwahl vorgegangen werden kann, welche Unterschiede sich beim Einsatz verschiedener Modelle ergeben und wie diese sich auswirken. Die Entfaltung im Zeitbereich unter Annahme eines geeigneten Modells hat sich als notwendig erwiesen. Die vergleichsweise stark fehlerbehaftete

direkte Entfaltung ist nur zur Darstellung der ungefähren Form der Verteilung geeignet und kann deshalb als ein Kriterium zur Auswahl eines geeigneten Modells herangezogen werden. Wie anhand verschiedener Vergleiche gezeigt wurde, hat das empirische Modell B grundsätzlich die besten Ergebnisse geliefert. Die darin enthaltenen Parameter ermöglichen die Abbildung der verschiedenartigen Verteilungen, die sich aufgrund stark unterschiedlicher Transportprozesse im betrachteten Volumenstrombereich ergeben. Das vielseitig eingesetzte und auch für mikrofluidische Bauteile häufig vorgeschlagene Dispersionsmodell ermöglicht zwar in bestimmten Bereichen eine befriedigende Abschätzung der axialen Dispersion. Aus den wenig charakteristischen Verteilungskurven lassen sich aber auch bei detaillierter Analyse der Momente der Verteilungen kaum weitere Informationen zum Strömungszustand ableiten.

4.3.3 Verweilzeitverteilung des Mikroreaktors mit chaotischer Mischstruktur

Beim Reaktor mit chaotischer Mischstruktur wurde ebenfalls ein Reaktionskanal bis zur ersten Windung untersucht (siehe Abb. 3.3). Die Volumenströme bei diesen Messungen wurden im Bereich 0,010 mL/min bis 3,00 mL/min gewählt. Auch hier wurden jeweils drei Wiederholungsmessungen durchgeführt und das empirische Modell B und das Dispersionsmodell wurden bei der Entfaltung eingesetzt. Das empirische Modell A wurde nach den Erfahrungen aus der Modellierung des Split-and-Recombine Reaktors und nach einer ersten Begutachtung der direkt entfalteten Messkurven, die eine geringe Asymmetrie zeigten, nicht eingesetzt. Zur Ermittlung der Startwerte für die Kurvenanpassung wurden die Modelle zuerst an die direkt im Frequenzbereich entfaltete Verweilzeitkurve approximiert. Die ermittelten Verweilzeitverteilungen, die sich nach der Modellierung mit Modell B ergeben, sind in Abb. 4.39 dargestellt. Die Verteilungen sind insgesamt etwas breiter, aber symmetrischer als bei dem Split-and-Recombine Mischer (Abb. 3.5). Da erneut einige Verteilungen sehr nahe beieinander liegen, bietet sich aus Gründen der Übersichtlichkeit die Betrachtung der statistischen Momente an. In Abb. 4.40 sind die dimensionslosen Varianzen und Schiefen der ermittelten Verteilungen in Abhängigkeit der Volumenströme dargestellt.

Qualitativ ist das Verhalten ähnlich zu dem zuvor gezeigten Split-and-Recombine Mischer (Abb. 4.27). Auch hier haben die Varianzen kleine Werte bei geringen Volumenströmen. Auffällig ist aber, dass bei dieser Mischstruktur die Werte der Varianz bereits bei 0,25 mL/min rapide sinken. Gemäß der Einschätzung bei Betrachtung der Verteilungskurven ist der maximale Grad der Schiefe niedriger als beim Reaktor mit Split-and-Recombine Struktur. Wie aber anhand der Fehlerbalken und an dem deutlich abweichenden Wert bei 1,00 mL/min erkennbar ist, treten recht hohe Abweichungen

bei der Bestimmung der Schiefe auf. Aufgrund des geringen Einflusses der Asymmetrie des zugrunde liegenden Modells auf das Faltungsintegral, das trotz gering fehlerbehafteten Wiederholungsmessungen Variationen der Modellkurven zulässt, ist anzunehmen, dass das Modell hier Schwächen bei der Beschreibung der wahren Verweilzeitverteilung hat. Aus diesem Grund werden die zwei verwendeten Modelle im folgenden Kapitel verglichen.

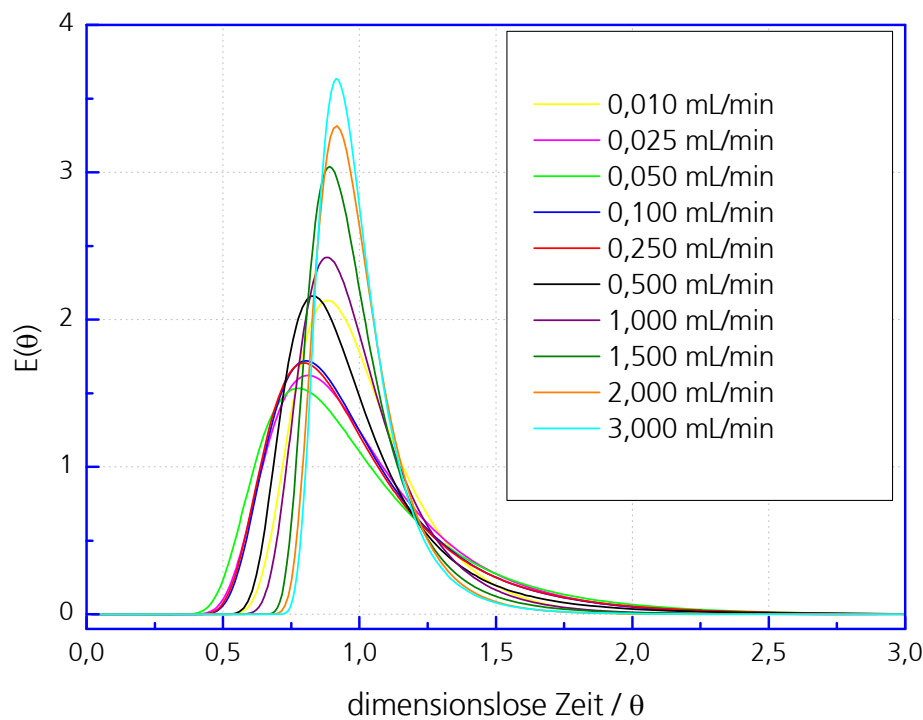


Abb. 4.39: Dimensionslose Verweilzeitverteilungen des Reaktors mit chaotischer Mischstruktur (Anpassung mit Modell B)

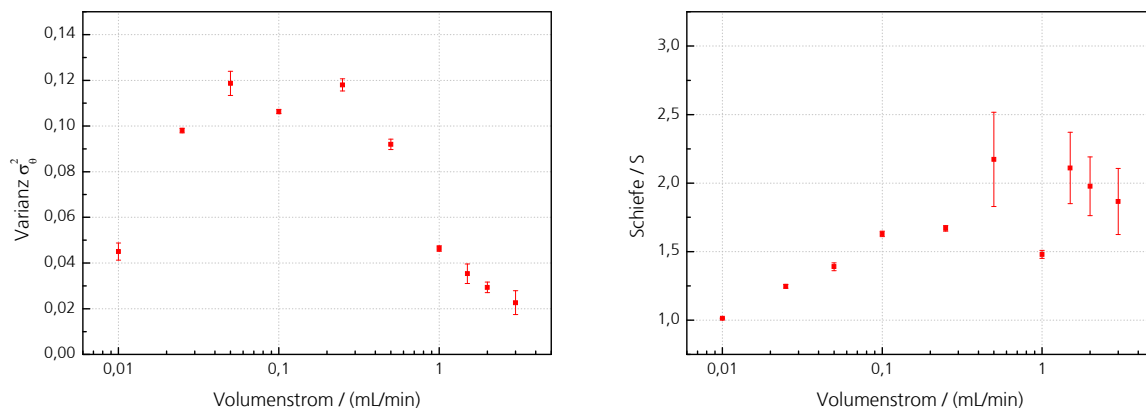


Abb. 4.40: Dimensionslose Varianzen (links) und Schiefen (rechts) der Verweilzeitverteilungen des Reaktors mit chaotischer Mischstruktur (Anpassung mit Modell B)

4.3.4 Modellwahl beim Mikroreaktor mit chaotischer Mischstruktur

In Abb. 4.41 sind die Verteilungen dargestellt, die sich aus der Modellanpassung unter Anwendung des Dispersionsmodells und zum Vergleich aus der Anpassung des empirischen Modells B ergeben.

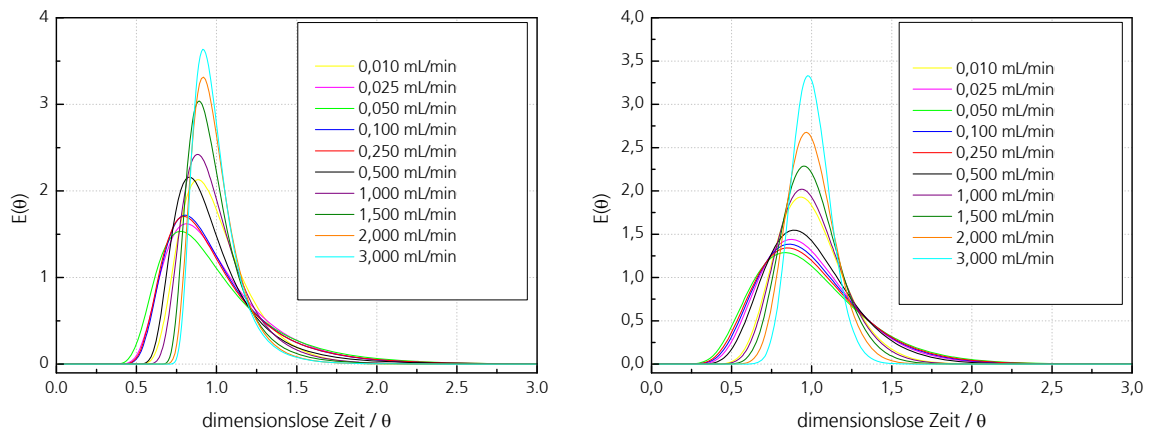


Abb. 4.41: Dimensionslose Verweilzeitverteilungen des Reaktors mit chaotischer Mischstruktur; links: Anpassung mit empirischem Modell B, rechts: Anpassung mit Dispersionsmodell

Gegenüber der Modellierung beim Split-and-Recombine Reaktor sind die Unterschiede der Verweilzeitkurven in diesem Fall weniger stark ausgeprägt. Das empirische Modell zeigt etwas stärkere Asymmetrie und die Verteilungen sind schmaler.

Zur Beurteilung, welches Modell die bessere Anpassung liefert, sind in Abb. 4.42 die Werte für MSC (siehe Kap. 4.2.5) aufgetragen. Anders als beim Split-and-Recombine Mischer liefert keines der beiden Modelle in einem großen Volumenstrombereich eine bessere Beschreibung der Verweilzeitverteilung. Bei Volumenströmen $< 0,1$ mL/min hat das Dispersionsmodell einen höheren Wert für MSC und bei Volumenströmen $> 0,50$ mL/min ist MSC für das empirische Modell höher. Im Bereich dazwischen ist keine eindeutige Identifizierung eines besser geeigneten Modells möglich, da höhere MSC-Werte für das empirische Modell und das Dispersionsmodell schnell wechseln.

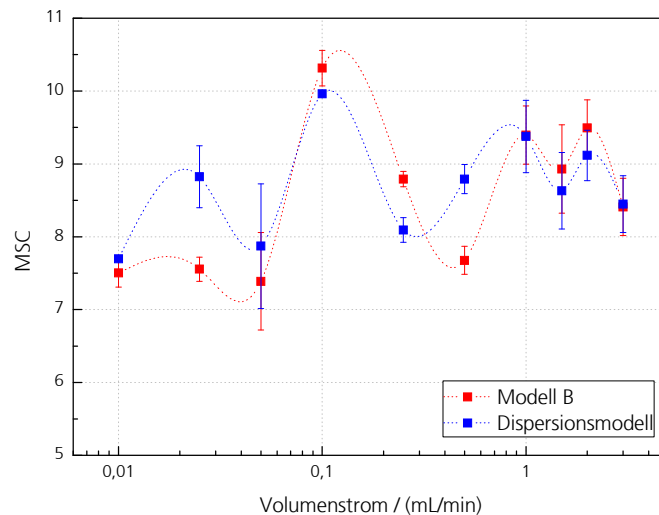


Abb. 4.42: Werte für MSC bei Anwendung verschiedener Modelle bei der Entfaltung mit Kurvenanpassung für den Reaktor mit chaotischer Mischstruktur

Dies wird auch bei Betrachtung der Residuen deutlich, die für einige exemplarische Kurvenanpassungen bei verschiedenen Volumenströmen in Abb. 4.43 dargestellt sind. Wie in den Residuenplots zu sehen ist, treten die größten Abweichungen bei beiden Modellen an der linken Flanke des Faltungsproduktes auf. Beim empirischen Modell wird der Anstieg tendenziell zu steil beschrieben (daher negative Residuen in diesem Bereich) und beim Dispersionsmodell wird der Anstieg zu flach beschrieben. Da die Unterschiede der Abweichungen in den anderen Bereichen weniger gravierend sind, führt dies zu der Situation, dass keines der beiden Modelle sich eindeutig als besser geeignet herausstellt. Die Steilheit des Anstiegs bestimmt maßgeblich die Asymmetrie der Verweilzeitkurve. Dies zeigt, dass die wahren Verweilzeitverteilungen asymmetrischer sind, als das Dispersionsmodell voraussagt, und symmetrischer sind, als das empirische Modell voraussagt. Um die Entstehung der Verteilungen eingehender zu studieren, ist es sinnvoll die Entwicklungen der Modellparameter N und M von Modell B zu betrachten. Diese sind in Abb. 4.44 aufgetragen. Es wird deutlich, dass der Anteil des Tailings mit sinkendem Volumenstrom sukzessive zunimmt, was durch niedriger werdende Werte vom Parameter N wiedergegeben wird. Dies ist auf zunehmende Laminarität der Strömung zurückzuführen, bei der Reibungskräfte in wandnahen Bereichen Bedeutung gewinnen. Trotz dieses Verhaltens ist aber das Auftreten einer Konvektionsfront in der Mitte des Kanals nicht erkennbar, da der Parameter M durchweg hohe Werte annimmt und somit einen eher flachen Anstieg der Verweilzeitverteilung beschreibt. Bei niedrigen Werten für N ermöglicht die Modellgleichung aber auch bei sehr großen Werten für M keinen flachen Anstieg der Verteilung wodurch die in Abb. 4.43 sichtbaren Abweichungen verursacht werden. Der flache Anstieg kann nur darauf zurückzuführen sein, dass aufgrund der Zeitskala eher konvektive als diffusive, transversale Ver-

mischungseffekte im schneller strömenden Bereich in der Kanalmitte auftreten, die aber wenig Auswirkung auf die langsamer strömenden wandnahen Bereiche haben.

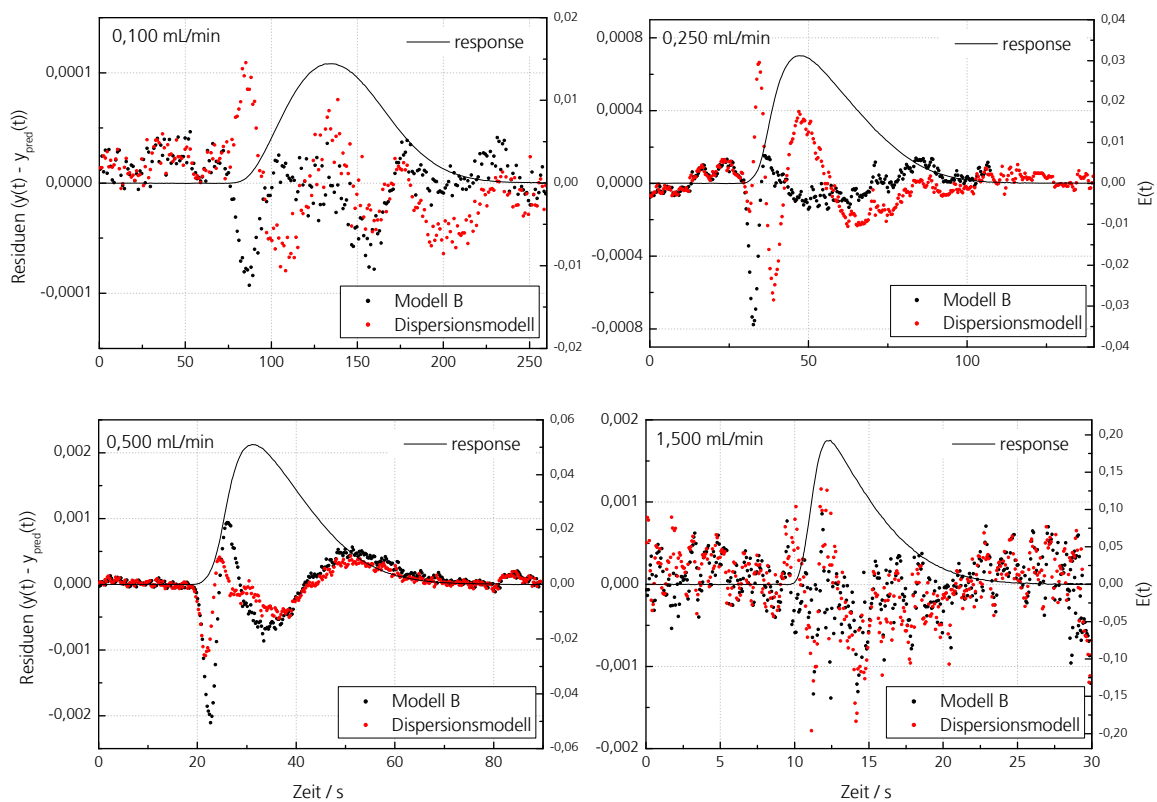


Abb. 4.43: Residuenplots exemplarischer Kurvenanpassungen mit verschiedenen Modellen bei unterschiedlichen Volumenströmen für den Reaktor mit chaotischer Mischstruktur

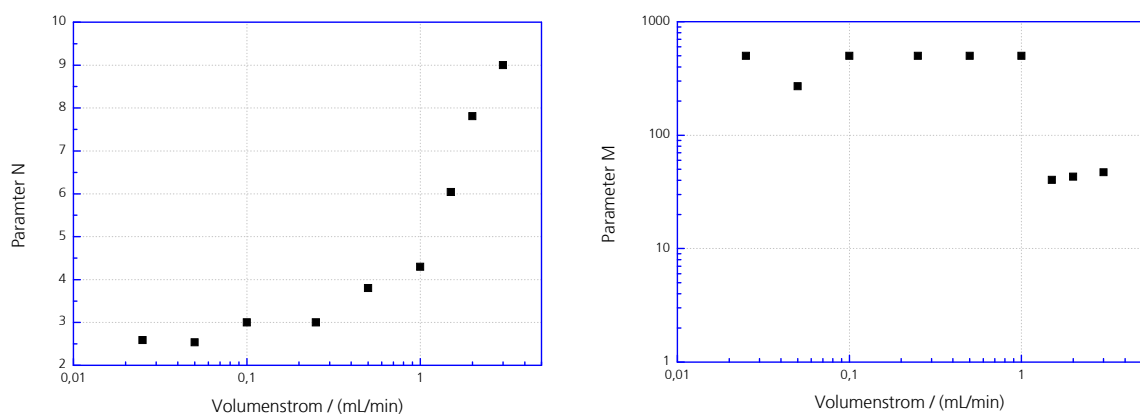


Abb. 4.44: Entwicklung der Parameter N (links) und M (rechts) des empirischen Modells B beim Reaktor mit chaotischer Mischstruktur

Die gezeigten Unterschiede der Modelle wirken sich hauptsächlich auf die Schiefe der Verweilzeitverteilungen aus (Abb. 4.45, rechts). Die Varianzen, die sich aus den beiden

Modellen ergeben, haben hingegen sehr ähnliche Werte (Abb. 4.45, links). Daher lässt sich die axiale Dispersion trotz der gezeigten Unterschiede anhand der Pe_{ax} -Zahl und D_{ax} sehr gut abschätzen (siehe Kap. 4.3.1).

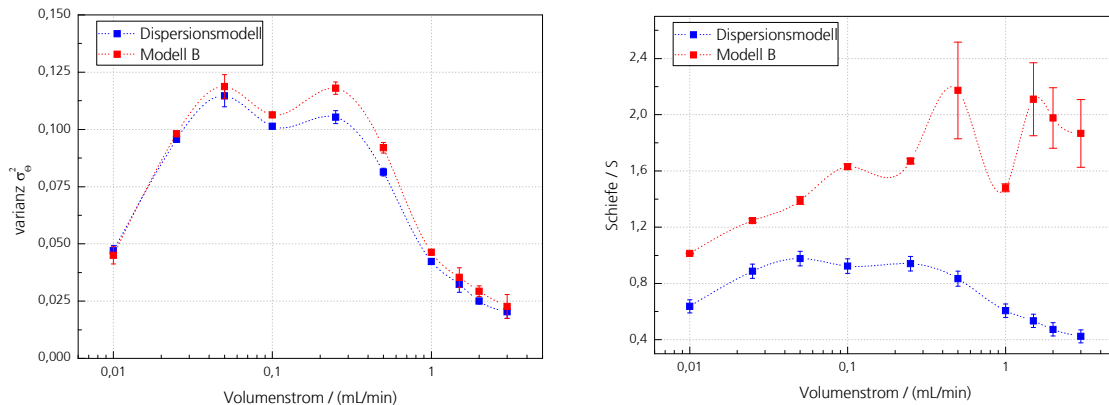


Abb. 4.45: Dimensionslose Varianzen (links) und Schiefen (rechts) der ermittelten Verweilzeitverteilungen beim Einsatz verschiedener Modelle für den Reaktor mit chaotischer Mischstruktur

4.3.5 Vergleich der Mikroreaktoren mit chaotischer und Split-and-Recombine Mischstruktur

Zum direkten Vergleich der beiden bislang betrachteten Mikroreaktoren sind die ermittelten Pe_{ax} -Zahlen in Abb. 4.46 über die Reynolds Zahl Re aufgetragen. Die dazu notwendigen Daten wurden aus der Modellierung mit dem empirischen Modell B verwendet. Bei niedrigen Re -Zahlen < 10 ist die Pe_{ax} -Zahl beim Split-and-Recombine Mischer durchweg höher als beim chaotischen Mischer. Dies kann damit begründet werden, dass die Split-and-Recombine Struktur aufgrund der Kanalgeometrie bereits bei niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten eine Umorganisation der Fluidschichten erzwingt. Dadurch verweilen einzelne Fluidelemente weniger lange an einer bestimmten radialen Position, was einer Verbreiterung der Verweilzeitverteilung entgegenwirkt. Zudem ist die Strömung in diesem Re -Zahl Bereich wohl geordnet und es besteht ausgeprägte Laminarität, die die Ausbildung eines deutlichen Strömungsprofils fördert. Dieses kann sich aber in longitudinaler Richtung nicht signifikant ausweiten, da es durch die wiederholte Aufteilung des Kanals ständig abgeflacht wird.

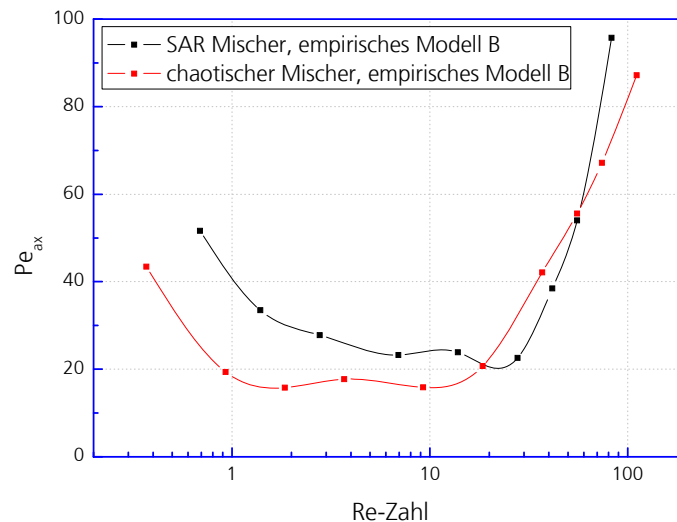


Abb. 4.46: Entwicklung der Peclet-Zahlen des chaotischen und des Split-and-Recombine (SAR) Mischers in Abhängigkeit der Re-Zahl

Bei Re -Zahlen > 10 steigt die Pe_{ax} -Zahl bei beiden Mischern an. Beim chaotischen Mischer geschieht dies früher und die Steigung ist größer. Dies ist auf die höheren Strömungsgeschwindigkeiten zurückzuführen. Der chaotische Mischer hat nur einen sich ständig windenden Strömungskanal. Beim Split-and-Recombine Mischer sind es hingegen zwei Kanäle, die sich ständig kreuzen. Deswegen ist der hydraulische Durchmesser d_h beim chaotischen Mischer kleiner und die Strömungsgeschwindigkeiten sind entsprechend (ca. Faktor 2) höher. Da das Auftreten von Sekundärströmungen maßgeblich von der Wirkung von Trägheitskräften abhängt, die abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit signifikant werden, setzt dies beim chaotischen Mischer früher ein. Die damit verbundene Angleichung der Strömungsgeschwindigkeiten über den Kanalquerschnitt reduziert die Verbreiterung der Verweilzeitverteilung.

Bei Re -Zahlen > 50 ist die Pe_{ax} -Zahl des Split-and-Recombine Mischers wiederum höher. In diesem Strömungsbereich treten die beiden Effekte, chaotische Vermischung und die Vermischung aufgrund der Split-and-Recombine Struktur, gemeinsam auf.

Im Hinblick auf die Auswahl eines der beiden Bauteile für eine bestimmte reaktions- oder verfahrenstechnische Anwendung sind die Unterschiede bei Betrachtung der Pe_{ax} -Zahl gering. Nur in bestimmten Strömungsbereichen bzw. in kleinen Volumenströmbereichen bietet ein Bauteil geringfügige Vorteile gegenüber dem anderen.

In Abb. 4.47 sind abschließend die axialen Dispersionskoeffizienten D_{ax} für die beiden Mischstrukturen aufgetragen.

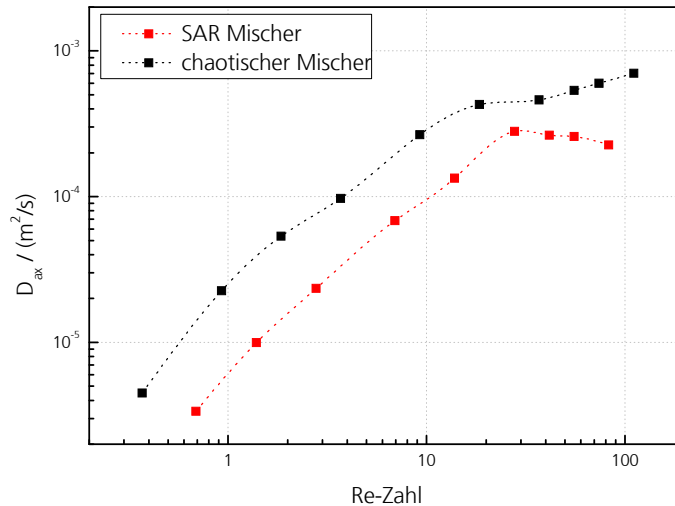


Abb. 4.47: Entwicklung des axialen Dispersionskoeffizienten D_{ax} der Mischstrukturen in Abhängigkeit der Re-Zahl

D_{ax} ist bei der chaotischen Mischstruktur durchweg größer. Ein flacherer Verlauf von D_{ax} bei höheren Volumenströmen ist auch hier sichtbar, allerdings weniger ausgeprägt als bei der Split-and-Recombine Struktur. Dies bedeutet, dass die Verbreiterung der Verweilzeitverteilung bei der Split-and-Recombine Struktur vor allem bei hohen Volumenströmen deutlich besser eingeschränkt wird und dies auf eine bessere transversale Vermischung schließen lässt. Im Bereich $20 \leq Re \leq 40$ nähern sich die Werte geringfügig an. Dies führt aufgrund der kürzeren Mischstrecke bei dem eingesetzten chaotischen Mischer zu den geringfügig höheren Pe_{ax} -Zahlen, die in Abb. 4.46 beobachtet wurden.

4.3.6 Verweilzeitverteilung des Mikroreaktors mit Herringbone-Mischstruktur

Bei der Auswertung der Messungen am Herringbone-Mischer, die ebenfalls im betrachteten Volumenstrombereich $0,010 \leq \dot{V} \leq 3,00 \text{ mL/min}$ durchgeführt wurden, traten deutlich größere Probleme auf, als bei den zuvor betrachteten Bauteilen. Die Wiederholbarkeit der Kurvenanpassung war trotz guter Reproduzierbarkeit der Eingangs- und Ausgangssignale deutlich schlechter. Wie bereits zuvor diskutiert wurde, ist dies hauptsächlich ein Hinweis dafür, dass das eingesetzte Modell Schwächen bei der Beschreibung der Verweilzeitverteilung hat und daher größere Abweichungen die Folge sind. Auch bei Einsatz des sehr flexiblen empirischen Modells B konnte in bestimmten Volumenstrombereichen zwar eine akzeptable Kurvenanpassung aber keine befriedigende Wiederholbarkeit erzielt werden. Während das Tailing bei der Modellierung der Verweilzeitverteilung der bisher betrachteten Bauteile, insbesondere

beim chaotischen Mischer, bei Einsatz des empirischen Modells B tendenziell zu ausgeprägt beschrieben wurde, konnte das Tailing beim Herringbone-Mischer nur unzureichend abgebildet werden. Aus diesem Grund musste ein anderes Modell gefunden und getestet werden, welches eine bessere Beschreibung der Verweilzeitverteilung bei diesem Mischer ermöglicht.

Zur Verdeutlichung sind zunächst in Abb. 4.48 exemplarisch zwei Ergebnisse von Kurvenanpassungen mit dem Modell B gemeinsam mit den Residuenplots dargestellt. Die gepunktete Kurve ist das gemessene Ausgangssignal und die rote Kurve ist das durch die Kurvenanpassung ermittelte und vorhergesagte Antwortsignal.

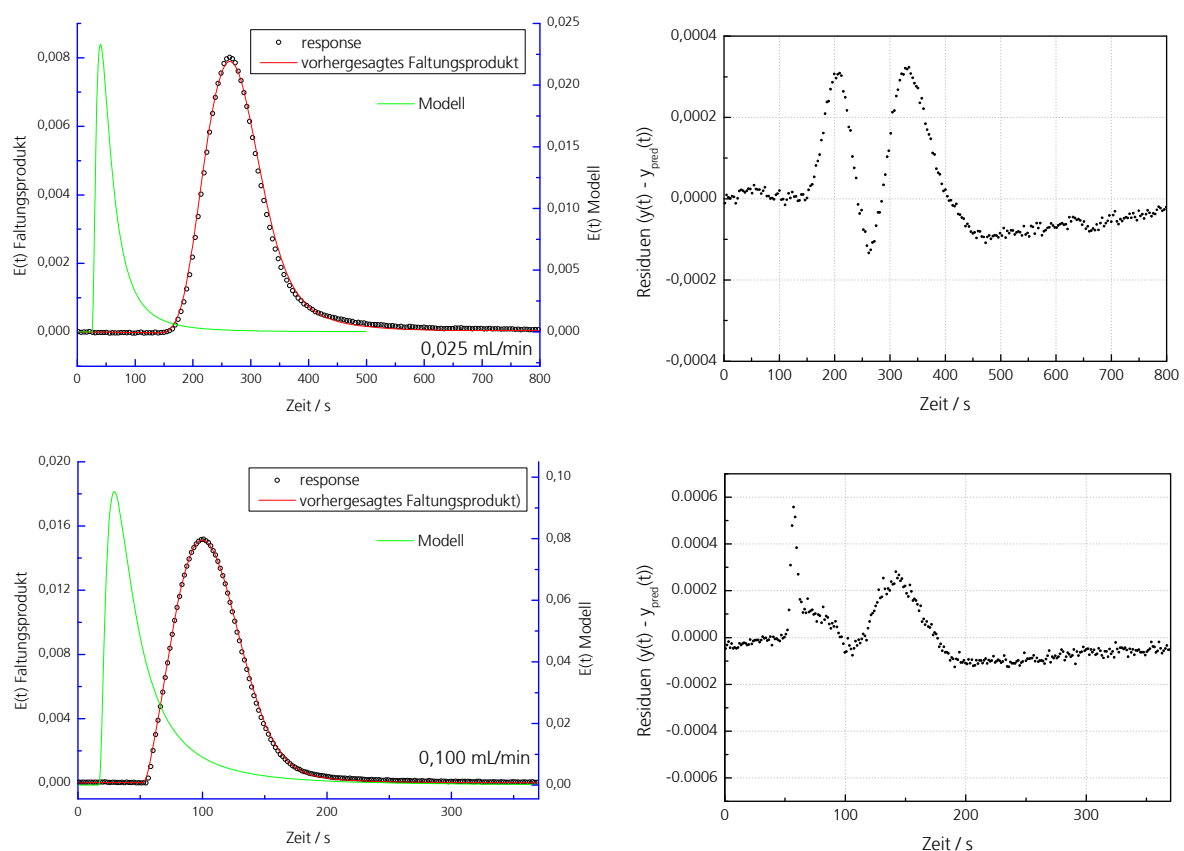


Abb. 4.48: Ergebnisse von Kurvenanpassungen bei der Vermessung des Herringbone-Mischers mit Modell B bei 0,025 und 0,100 mL/min. Rechts sind die Residuenplots dargestellt.

An den Flanken der Verteilungen treten geringe Abweichungen auf und zusätzlich ist in den Residuenplots erkennbar, dass das Tailing der wahren Verteilungen in einem großen Bereich sehr flach und deutlich oberhalb der modellierten Kurven verlaufen müsste. Derartige Verteilungen treten häufig bei Kolonnen auf, die aufgrund einer Packung signifikante Toträume haben. Für diese Fälle wurde das PDE-Modell entwickelt, das in Kap. 2.4.3 beschrieben und entsprechend für die Kurvenanpassung beim Herringbone-

Mischer eingesetzt wurde. Für die zuvor gezeigten Beispiele bei 0,025 und 0,100 mL/min sind zum Vergleich in Abb. 4.49 die Ergebnisse der Kurvenanpassungen mit dem PDE-Modell und die zugehörigen Residuenplots dargestellt.

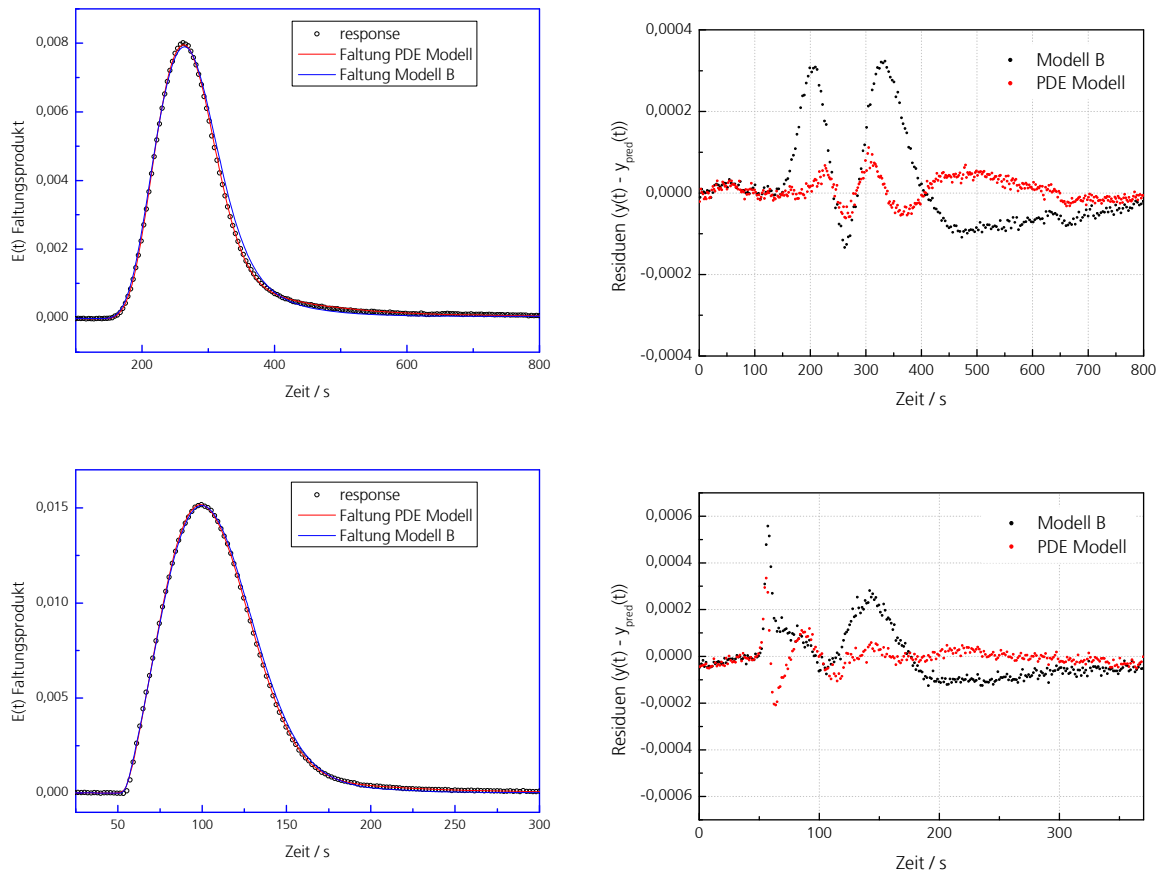


Abb. 4.49: Ergebnisse von Kurvenanpassungen bei der Vermessung des Herringbone-Mischers mit dem PDE-Modell und dem empirischen Modell B bei 0,025 und 0,100 mL/min. Rechts sind die Residuenplots dargestellt.

Bereits an den vorhergesagten Faltungsprodukten ist eine bessere Beschreibung der Kurvenform und insbesondere des Tailings durch das PDE-Modell erkennbar. Anhand der Betrachtung der Residuen ist dies deutlicher sichtbar. In den Bereichen der Flanken der Kurven sind geringe Abweichungen zu sehen, die aber deutlich weniger ausgeprägt sind als beim Modell B. Zudem wird das Tailing deutlich besser beschrieben. Bei der Modellierung der Messung bei 0,10 mL/min wird die rechte Flanke und der gesamte Tailingbereich nahezu exakt abgebildet.

Wie bereits bei den zuvor gezeigten Beispielen würde die alleinige Betrachtung der einzelnen Kurvenanpassungen in Abb. 4.49 eine sehr ähnliche Form der zugrunde liegenden Modellkurven vermuten lassen. Mit geringfügigen, optisch kaum erkennbaren Unterschieden sind beide Anpassungen bei erster Betrachtung sehr gut. Die Kurven

zeigen aber signifikante Unterschiede. In Abb. 4.50 ist ein Vergleich der beiden Modelle aus der Anpassung bei 0,10 mL/min zu sehen. Im vorliegenden Fall ist der Peak der aus dem PDE-Modell erhaltenen Verteilung deutlich schmaler und symmetrischer als beim Modell B. An der rechten Flanke ist aber Tailing erkennbar, das zwar keinen großen absoluten Anteil (niedriger Wert für $E(t)$) darstellt aber sehr lang gezogen ist.

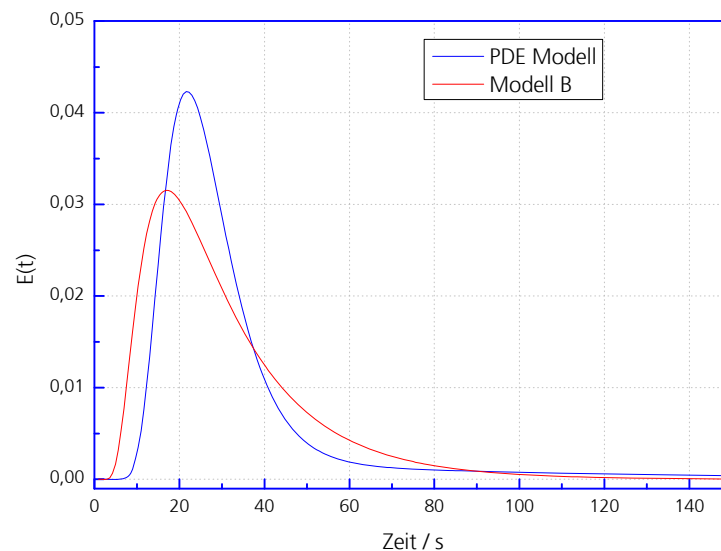


Abb. 4.50: Vergleich der aus der Entfaltung mit unterschiedlichen Modellen erhaltenen Verweilzeitkurven (Messung des Herringbone-Mischers, bei 0,10 mL/min)

Anhand dieses Beispiels wird deutlich, dass die Modellkurve hier nur geringen Einfluss auf die Form des Faltungsintegrals hat und der Einfluss des Eingangssignals deutlich stärker ist. Die Methode der Entfaltung mit Kurvenanpassung im Zeitbereich ist aber sensibel genug, um selbst bei solch geringer möglicher Variationsbreite unterscheidbare Ergebnisse zu liefern. Dies bedeutet aber, dass trotz einer auf den ersten Blick guten Kurvenanpassung immer noch zusätzliche Modelle zum Vergleich herangezogen werden müssen. Bei der Auswertung der Messungen am Herringbone-Reaktor wurden deshalb im Hinblick auf die Modellwahl das Dispersionsmodell, das empirische Modell B und das PDE-Modell im gesamten untersuchten Volumenstrombereich eingesetzt. Zur Beurteilung der Ergebnisse sind die Werte für das 'Model Selection Criterion' MSC (siehe Kap. 4.2.5), die aus den Fehlerquadratsummen der Kurvenanpassungen ermittelt wurden, in Abb. 4.51 dargestellt. Das PDE-Modell bietet fast im gesamten Volumenstrom-Bereich die beste Anpassung. Bei hohen Volumenströmen sind die MSC-Werte der verschiedenen Modelle ähnlich, aber auffällig sind die sehr hohen Unterschiede bei niedrigen Volumenströmen. Da bei den durchgeführten Anpassungen eine unzureichende Beschreibung des Tailing-Bereichs den größten Einfluss auf die Fehlerquadratsumme hat, lässt dies vermuten, dass das Tailing bei niedrigen

Volumenströmen sehr ausgeprägt ist, und bei hohen Volumenströmen hingegen abnimmt und dann auch mit den anderen Modellen besser abgebildet werden kann.

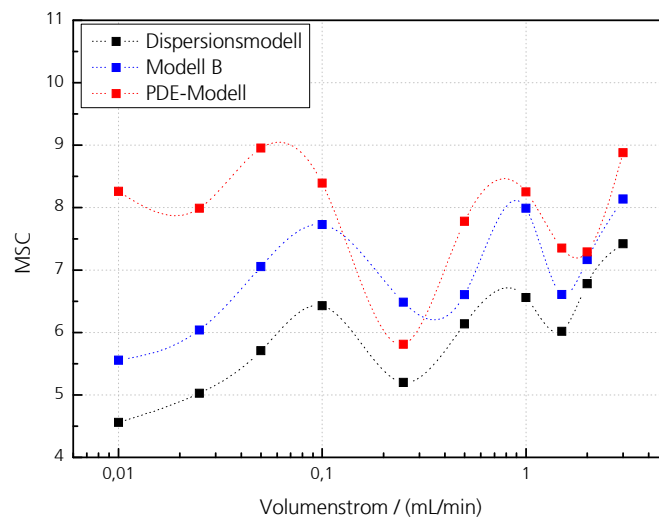


Abb. 4.51: Werte für MSC bei Anwendung verschiedener Modelle zur Entfaltung mit Kurvenanpassung beim Herringbone-Mischer

Die alleinige Betrachtung der Werte von MSC für die Modellwahl kann irreführend sein, wenn alle angewendeten Modelle für die Beschreibung der wahren Verweilzeitverteilung nicht geeignet sein sollten. Aus diesem Grund wurden die aus der Modellierung erhaltenen Verteilungen ebenfalls der direkten Entfaltung der Messsignale gegenübergestellt (Abb. 4.52).

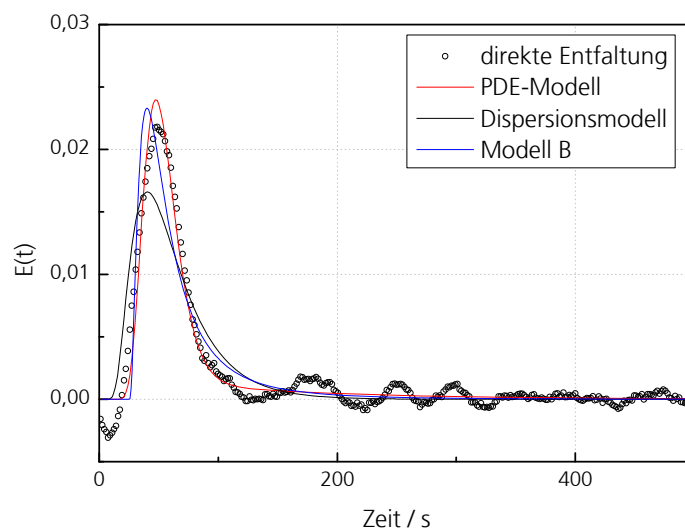


Abb. 4.52: Vergleich der angewendeten Verweilzeitmodelle mit der direkten Entfaltung (Herringbone-Reaktor bei 0,025 mL/min)

Wie in dem Diagramm zu sehen ist, liefert die direkte Entfaltung trotz Einsatz eines Filters eine störungsbehaftete Verweilzeitkurve. Trotzdem ist erkennbar, dass sie der mit dem PDE-Modell erhaltenen Kurve am ähnlichsten ist. Die Symmetrie der Kurven und der Verlauf des Tailings stimmen am besten überein. Die Abweichungen im Peakmaximum können mit der Dämpfung aufgrund des eingesetzten Filters begründet werden. Die Verweilzeitverteilungen, die bei der Modellierung mit dem PDE-Modell erhalten werden, haben insbesondere an der rechten Flanke eine sehr charakteristische Form. Ein anschauliches Beispiel aus einer Messung bei 0,025 mL/min ist in Abb. 4.53 dargestellt. Nach einem recht symmetrischen und schmalen Peak knickt die Kurve ab, verläuft anschließend flach und nähert sich nur sehr langsam dem Wert $E(t)=0$.

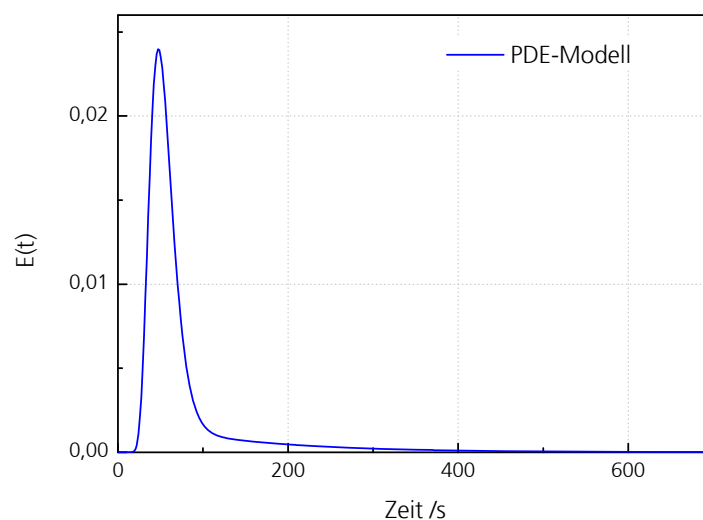


Abb. 4.53: Verweilzeitverteilung des Herringbone-Mischers aus der Modellierung mit dem PDE-Modell (bei 0,025 mL/min)

Anhand der Modellformulierung des PDE-Modells ist dies folgendermaßen zu erklären. Der größte Anteil des Reaktorvolumens wird von der fluiden Phase durchströmt. Die radiale Vermischung ist in diesem Anteil gut, wie an dem schmalen und fast symmetrischen Peak zu sehen ist. Ein geringer Anteil des Gesamtvolumens entspricht einer stagnanten Phase, in der ein sehr langsamer Stoffaustausch herrscht. Bezogen auf die Mikrostruktur des Herringbone-Mischers bedeutet das, dass durch die im Boden befindlichen Rillen zwar gute transversale Vermischung hervorgerufen wird, aber andererseits diese Rillen gleichzeitig auch viele kleine Totvolumina darstellen. Darin sammeln sich kleine Mengen der durchströmenden Flüssigkeit und werden nur sehr langsam ausgespült bzw. diffundieren nur sehr langsam in die bewegliche Phase, was zu dem flach verlaufenden Tailing führt.

Für die Analyse und den Vergleich der Verweilzeitverteilungen, die durch Einsatz des PDE-Modells erhalten wurden, werden an dieser Stelle nicht die bisher angewendeten

Beziehungen (Gl. (4.25) und Gl. (4.26)) zur Berechnung der Peclet-Zahl und der axialen Dispersion verwendet. Diese Beziehungen sind aus dem eindimensionalen Dispersionsmodell abgeleitet und sind hier nicht zulässig, da die axiale Dispersion außer durch konvektive Verbreiterung und molekulare Diffusion zusätzlich durch eine Strömungsanomalie aufgrund der Toträume beeinflusst wird. Zum Vergleich mit anderen Bauteilen kann die Varianz herangezogen werden. Diese wurde beim Einsatz der anderen bisher diskutierten Modelle numerisch aus der Modellkurve berechnet. Diese Methode ist im vorliegenden Fall aufgrund des flachen aber sehr lang gezogenen Tailings fehleranfällig [107], da für jede Kurve ein individuelles Abbruchkriterium gewählt werden muss. Die Werte $E(t)$ sind zwar sehr gering, erstrecken sich aber über einen großen Zeitbereich und haben deswegen erheblichen Einfluss auf die Varianz. Analytisch können die Momente des PDE-Modells (Gl. (2.49) und Gl. (2.50)) durch Laplace-Transformation und den anschließenden Grenzübergang

$$\mu_k = (-1)^k \lim_{s \rightarrow 0} \frac{\partial^k \bar{C}}{\partial s^k} \quad (4.27)$$

ermittelt werden [108]. Für die dimensionslose Varianz ergibt sich:

$$\sigma_\theta^2 = \frac{2}{Pe_{ax}} + \frac{3}{Pe_{ax}^2} + \frac{2(1-f)^2}{G} \left(\frac{1}{Pe_{ax}} + 1 \right). \quad (4.28)$$

Die so berechneten Varianzen der für den Herringbone-Mischer erhaltenen Verweilzeitverteilungen sind in Abb. 4.54 dargestellt. Die Werte der Varianzen sollen nur zum Vergleich mit den bei den anderen Mikroreaktoren ermittelten Werten dienen. Der gezeigte Verlauf und ebenso die bei der Modellierung ermittelten Modellparameter sind kaum interpretierbar, da aufgrund der großen Anzahl an Freiheitsgraden verschiedene fluiddynamische Effekte parallel erfasst bzw. nicht unterschieden werden können. Das PDE-Modell wurde beispielsweise in [84] und [109] für die Beschreibung der Verweilzeitverteilung bei chaotischer Vermischung in einem gewundenen Strömungsröhr im laminaren Strömungsregime eingesetzt. Bei nicht vollständig chaotischem Strömungszustand, bei dem Fluidelemente in Wandnähe deutlich längere Verweilzeiten haben als Fluidelemente, die sich in chaotischen Regionen bewegen, wurde das resultierende Verhalten, das ebenfalls signifikantes Tailing aufwies, recht gut mit dem PDE-Modell erfasst. Dieses Verhalten kann auch bei der chaotischen Vermischung im Herringbone-Mischer auftreten, wobei zusätzlich, aufgrund der strukturierten Kanalwandung, Potenzial für das Auftreten von Toträumen besteht. Beide Effekte werden mit den gleichen Modellparametern (f und G) erfasst und können deswegen nicht unterschieden werden. Als zusätzliche Fehlerquelle, die insbesondere bei der Kurvenanpassung mit dem PDE-Modell und der damit verbundenen Möglichkeit zur

Beschreibung von flachem Tailing auftreten kann, ist ein möglicher Basisliniendrift zu nennen, der beispielsweise bei langen Messzeiten respektive niedrigen Volumenströmen auftreten kann. Da aber auch hier drei Wiederholungsmessungen betrachtet wurden, wird dieser Fehler als gering eingeschätzt.

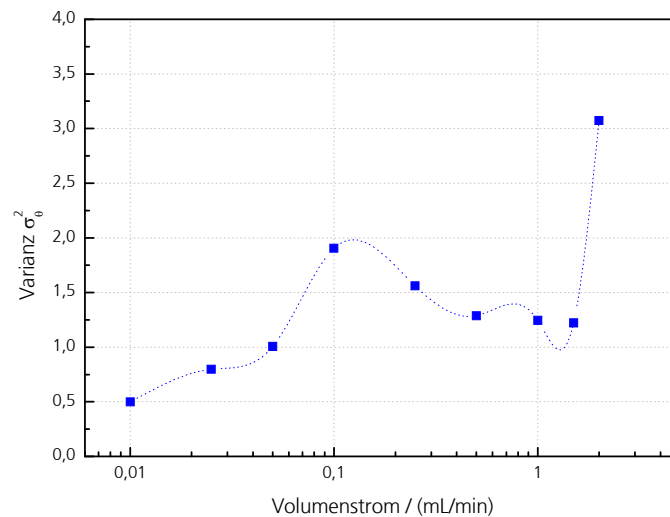


Abb. 4.54: Dimensionslose Varianzen der mit dem PDE-Modell ermittelten Verweilzeitverteilungen des Herringbone Reaktors

Aus den genannten Gründen soll auch der Verlauf der axialen Pe -Zahl der dynamischen Phase (Abb. 4.55), der aus den Modellanpassungen ermittelt wurde, ebenfalls nur als Abschätzung dienen. Beispielsweise weisen die aus der Reihe abweichenden Werte für $Pe_{ax,dyn}$ bei 0,5 und 1,5 mL/min auf eine ungenaue Deutung der Modellparameter hin.

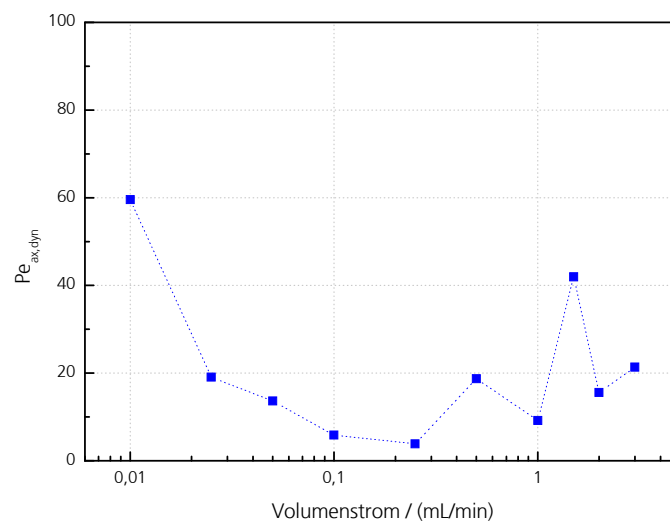


Abb. 4.55: Entwicklung der mit dem PDE-Modell ermittelten axialen Peclet-Zahl der dynamischen Phase beim Herringbone-Reaktor

Aus den in diesem Kapitel diskutierten Betrachtungen wird deutlich, dass die Verweilzeitverteilung des Herringbone-Reaktors mit dem PDE-Modell sehr gut modelliert und damit auch die auftretende Strömungsanomalie identifiziert und abgebildet werden kann. Die so erhaltenen Verteilungen können zu einer Abschätzung der Verweilzeitverteilung verwendet werden, aber detaillierte Parameterstudien sind aufgrund der Kopplung von Strömungseffekten, die in ihrer Art zu verschieden sind, nicht möglich. Aus praktischer Sicht ist dies aber auch nicht notwendig, da aus der hier durchgeführten Charakterisierung abzuleiten ist, dass die vorgestellte Struktur in ihrer vorliegenden Dimensionierung für den Einsatz in der Mikroreaktionstechnik nicht zweckdienlich ist. Die Mischstruktur sollte folglich einem Redesign unterzogen werden. Wie anhand des Verlaufs von $Pe_{ax,dyn}$ zu sehen ist, tritt in der dynamische Phase zwar transversale Vermischung auf, deren Wirkung aber in der Gesamtheit aufgrund des großen Einflusses der stagnanten Phase unterdrückt wird.

4.3.7 Vergleich des Verweilzeitverhaltens der Mikroreaktoren und einer Kapillare

Die zuvor betrachteten mikrofluidischen Bauteile mit Split-and-Recombine und chaotischer Mischstruktur zeigen beide in einem großen Flussratenbereich schmale Verweilzeitverteilungen, was auf eine gute transversale Vermischung in den Mikrokanälen hinweist. Im Folgenden wird das Verweilzeitverhalten eines „leeren“ sub-Millimeter Kanals, der keine passive Mischstrukturen enthält, untersucht und mit denen der passiven Mischer verglichen. Dazu wurde eine einfache Kapillare gewählt, da diese häufig zur Durchführung von Reaktionen bzw. zur Verlängerung der Reaktionsstrecke nach einem Mikromischer bzw. Mikroreaktor eingesetzt wird.

Es wurde eine Kapillare mit einem Innendurchmesser von 0,8 mm und einer Länge von 117 mm verwendet. Das Volumen der Kapillare entspricht damit etwa den betrachteten Teil-Volumina der zuvor eingesetzten Mikroreaktoren. Die Messungen wurden in einem Volumenstrombereich von 0,025 mL/min bis 2,00 mL/min durchgeführt. Aufgrund der vorherigen Erfahrungen wurden auch für die Auswertungen dieser Messungen verschiedenartige Modelle, darunter auch das PDE-Modell, eingesetzt. Von den empirischen Modellen wurde Modell A gewählt, da es aufgrund der Asymmetrie und dem ausgeprägten Tailing vergleichbare Ergebnisse lieferte wie das Modell B, aber zudem aufgrund der geringeren Anzahl an Anpassungsparametern schneller konvergierte. In Abb. 4.56 sind die Verweilzeitverteilungen dargestellt, die sich aus der Modellierung mit dem empirischen Modell und dem PDE-Modell ergeben.

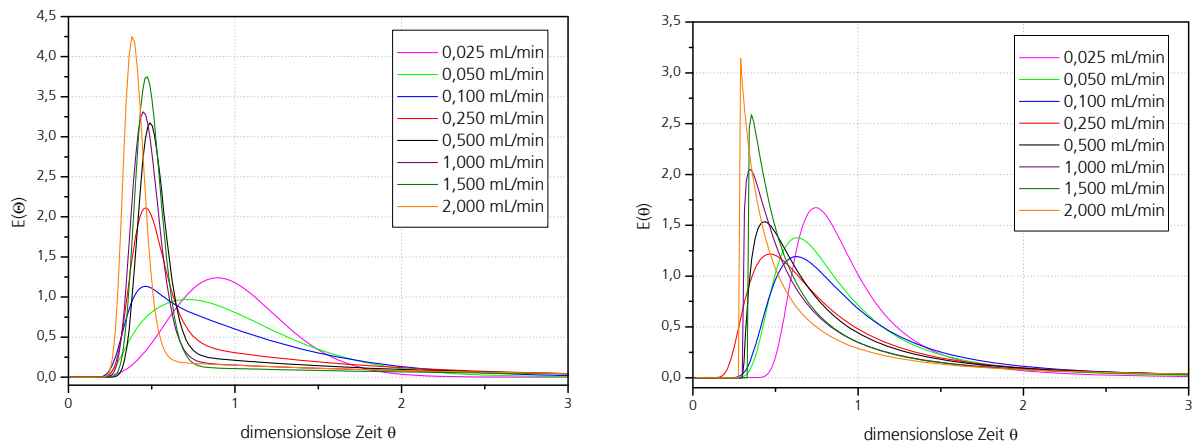


Abb. 4.56: Dimensionslose Verweilzeitverteilungen der Kapillare; links: Anpassung mit dem PDE-Modell, rechts: Anpassung mit dem empirischen Modell A

Auch hier ist eine breite aber recht symmetrische Form der Verteilungen bei niedrigen Flussraten im diffusionskontrollierten Regime zu sehen. Bei höheren Flussraten werden die Verteilungen zunehmend asymmetrischer und die Maxima verschieben sich zu kürzeren dimensionslosen Verweilzeiten. Das Tailing wird mit den beiden Modellen aufgrund der unterschiedlichen Modellstruktur grundsätzlich verschieden abgebildet. Es verläuft bei der Kapillare grundsätzlich wesentlich flacher als bei den betrachteten Mikroreaktoren. Beim PDE-Modell ist wieder ein anfangs steil abfallender Verlauf zu sehen, der nach einem Knick flacher verläuft. Die Symmetrie des anfänglichen Peaks sollte nicht darüber hinwegtäuschen, dass die Verteilungen sehr breit und asymmetrisch sind, was an der Lage der Maxima erkennbar ist, die bei dimensionslosen Zeiten deutlich < 1 liegen. Die symmetrische Form des Peaks ist in der Modellformulierung begründet, die auf dem eindimensionalen Dispersionsmodell basiert und deshalb keinen steileren Anstieg darstellen kann.

In Abb. 4.57 sind die Werte von MSC für die beiden Modelle und zusätzlich für das Dispersionsmodell dargestellt. Wie dabei zu erkennen ist, bietet das PDE-Modell die beste Anpassung. Es wurde bereits erwähnt, dass das PDE-Modell bei der Beschreibung einfacher laminarer Strömungssysteme Einsatz findet [84], da das bei unterschiedlich flachen Strömungsprofilen auftretende Tailing, das bei der Kapillare deutlich ausgeprägter ist als bei den zuvor beschriebenen Mischern, gut abgebildet werden kann. Dies wird durch Modellierung eines geringen Anteils einer stagnanten Phase (der mit dem Parameter f quantifiziert wird) und schnellem Stoffaustausch (der mit dem Parameter G beschrieben wird) erreicht. Diese modellhafte Beschreibung erlaubt es zwar die resultierenden Verteilungen gut zu beschreiben, weicht aber doch sehr deutlich von den wahren physikalischen Vorgängen ab. Diese beruhen auf der Wirkung von

Reibungskräften, die bei der Strömung im geraden und kreisrunden Kanal ein verzerrtes Strömungsprofil und in wandnahen Bereichen lange Verweilzeiten verursachen.

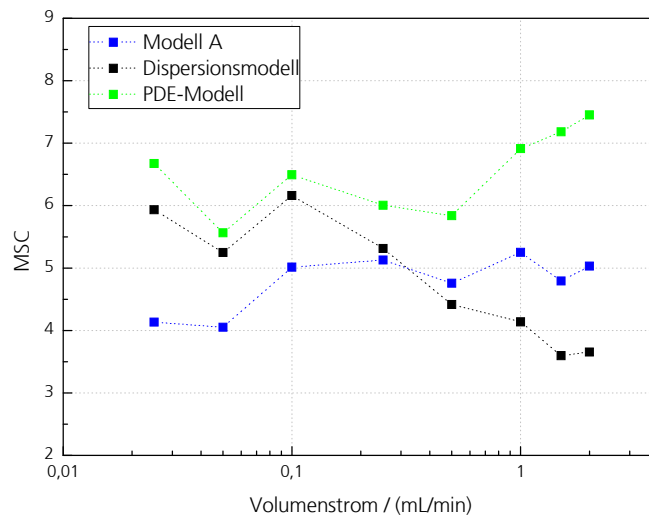


Abb. 4.57: Werte für MSC bei Anwendung verschiedener Modelle zur Entfaltung mit Kurvenanpassung bei der untersuchten Kapillare

Die Unterschiede in der Güte der Kurvenanpassung wirken sich auf die in Abb. 4.58 dargestellten dimensionslosen Varianzen der Verteilungen, die sich mit dem PDE-Modell und dem empirischen Modell ergeben, aber nur geringfügig aus. Hier zeigt das Dispersionsmodell bei hohen Volumenströmen die größten Abweichungen.

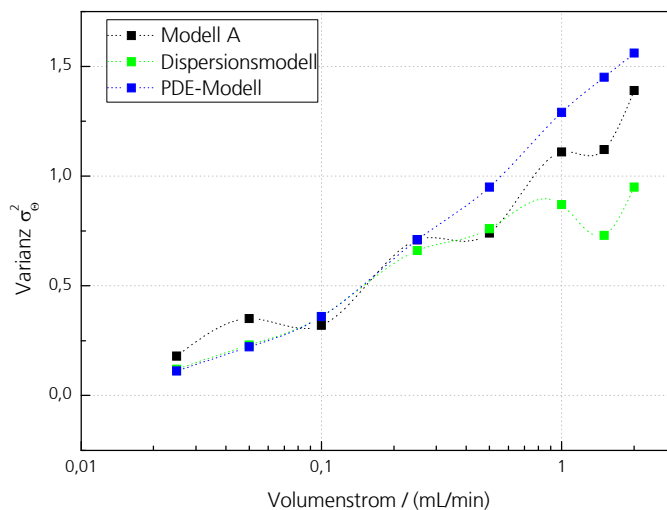


Abb. 4.58: Dimensionslose Varianzen der ermittelten Verweilzeitverteilungen beim Einsatz verschiedener Modelle bei der untersuchten Kapillare

Generell fällt in Abb. 4.58 auf, dass die Werte der Varianz bei der Kapillare höher sind als die, die in den vorherigen Kapiteln für die passiven Mischer ermittelt wurden. Zur

Verdeutlich sind in Abb. 4.59 die Werte für die Kapillare gemeinsam mit denen des Split-and-Recombine- und des chaotischen Mischers über der Re -Zahl aufgetragen. Während die Varianzen bei niedrigen Re -Zahlen in einem ähnlichen Größenordnungsbereich liegen, steigen die Werte bei der Kapillare bei höheren Re -Zahlen drastisch an und sind im oberen Re -Bereich um eine Größenordnung höher als bei den statischen Mikromischern

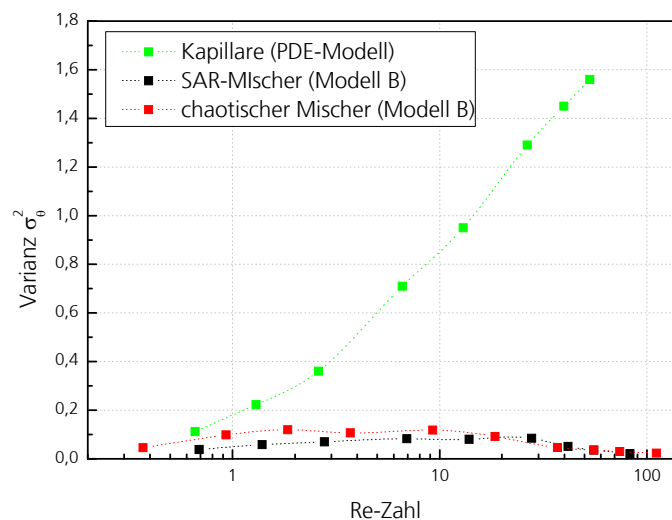


Abb. 4.59: Dimensionslose Varianzen der Verweilzeitverteilungen der betrachteten Mikroreaktoren und einer Kapillare

Die hier gezeigten Varianzen sind charakteristisch für die Breite der Verteilung, die sich am Ende der fluidischen Struktur ergibt. Da die verwendeten Bauteile und die Kapillare bei ähnlichem Volumen deutlich unterschiedliche (Misch-) Längen haben, werden im Folgenden zusätzlich die axialen Dispersionskoeffizienten D_{ax} betrachtet. Die Werte für D_{ax} wurden wie zuvor aus den Varianzen unter Einsatz der Beziehungen aus Gl. (4.25) und (4.26) abgeschätzt. Für den Herringbone-Mischer wurden die Varianzen verwendet, die mit Gl. (4.28) ermittelt wurden. Bereits mehrfach (z.B. in Kap. 2.1.4 und 2.4.1) wurde angesprochen, dass in der Literatur für die Abschätzung der axialen Dispersion in Mikrokanälen häufig auf die Beziehungen aus der asymptotischen Betrachtungsweise nach TAYLOR [10, 23, 42] verwiesen wird. Diese sind aber, wie in Kap. 2.4.1 zu sehen war, nur für sehr lange dimensionslose Zeiten gültig, die bei mikroreaktionstechnischen Anwendungen meist nicht relevant sind. Zudem sind die Beziehungen nur für leere Kanäle, die keine speziellen Einbauten zur Mischintensivierung haben, gültig und erfassen daher lediglich die bei der 'Taylor Dispersion' auftretenden Effekte und nicht komplexe Strömungsvorgänge, wie sie in den beschriebenen mikrofluidischen Bauteilen auftreten. Trotzdem sind in Abb. 4.60 zusätzlich zu den für die verschiedenen Bauteile experimentell ermittelten Dispersionskoeffizienten noch die Werte angegeben, die sich

aus den Beziehungen nach TAYLOR für lange Verweilzeiten und für verschiedene, den hier betrachteten Bauteilen zugrunde liegende Kanalquerschnitte, ergeben. Dies hilft beispielsweise, die Ergebnisse bei sehr niedrigen Volumenströmen zu bewerten, bei denen nur eine geringe Wirkung der Mischstrukturen zur transversalen Vermischung beobachtet wurde und daher auch das Verhalten der Mikromischer weitgehend auf ähnliche Effekte wie bei der Taylor-Dispersion reduziert wird. Hier ist entsprechend, allein aufgrund der verschiedenen Querschnittsflächen, ein unterschiedliches Dispersionsverhalten zu erwarten.

Wie in dem Diagramm in Abb. 4.60 zu sehen ist, hat D_{ax} für die Kapillare bei niedrigen Re -Zahlen geringere Werte als der chaotische Mischer. Wie aus den theoretischen Verläufen folgt, wird dies durch den Kanalquerschnitt bedingt (der chaotische Mischer hat ein Aspektverhältnis von 0,5). Für den Split-and-Recombine Mischer ist D_{ax} im gesamten Re -Zahl Bereich geringer als bei der Kapillare. Sämtliche Verläufe der experimentell bestimmten D_{ax} -Werte nähern sich bei niedrigen Re -Zahlen und entsprechend langen Verweilzeiten den theoretischen asymptotischen Fällen an. Daraus ist ersichtlich, dass die Mischstrukturen bei sehr niedrigen Volumenströmen keine Verringerung der axialen Dispersion bewirken. Die Unterschiede, die sich bei den verschiedenen untersuchten fluidischen Bauteilen ergeben, sind lediglich auf die unterschiedlichen Querschnitte und Aspektverhältnisse zurückzuführen.

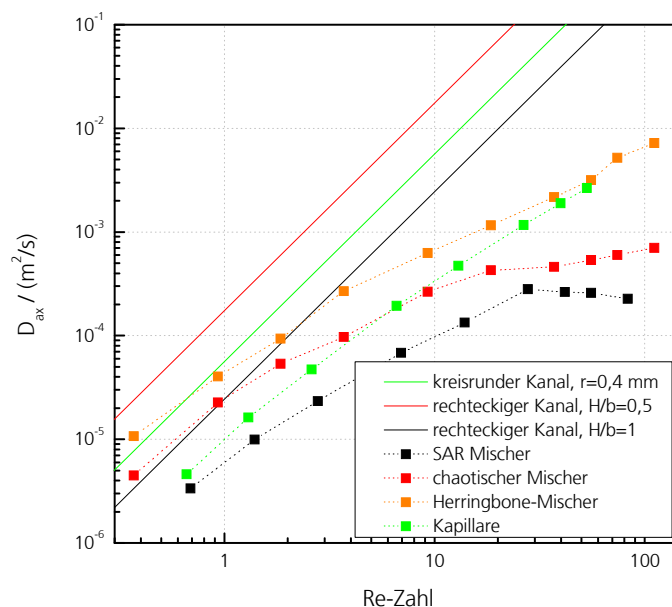


Abb. 4.60: Entwicklung der axialen Dispersionskoeffizienten bei den Mischstrukturen und der Referenzkapillare in Abhängigkeit der Re -Zahl

Im asymptotischen Fall ist D_{ax} zeitlich konstant. Bei kürzeren Verweilzeiten ist D_{ax} zeitabhängig und die Werte müssen grundsätzlich geringer sein. Dies äußert sich bei der Kapillare in einer geringeren Steigung des Re -Zahl-abhängigen Verlaufs, der aber in der dargestellten doppellogarithmischen Auftragung nahezu linear ist. Beim chaotischen Mischer und beim Split-and-Recombine Mischer ist der Verlauf bei mittleren Re -Zahlen deutlich flacher. Daraus ist ersichtlich, dass aufgrund der Re -Zahl-abhängigen Verbesserung der transversalen Vermischung und damit verbundenen Angleichung der Strömungsgeschwindigkeiten die axiale Verbreiterung zunehmend eingeschränkt wird. Im Bereich $Re < 10$ fällt auf, dass die Entwicklung von D_{ax} beim Split-and-Recombine Reaktor ebenfalls nahezu linear, aber mit geringerer Steigung als bei der Kapillare verläuft. Die transversale Vermischung ist daher aufgrund des Split-and-Recombine Prinzips verbessert, zeigt aber keine deutliche Abhängigkeit vom Volumenstrom. Anders ist dies beim chaotischen Mischer. Die Steigung des Verlaufs von D_{ax} nimmt hier mit steigender Re -Zahl sukzessive ab. Dies weist bei dieser Mikrostruktur auf verstärkte Wirbelablösungen an den Umlenkungen und daher auf ein stärkeres Auftreten von Sekundärströmungen hin, die eine zunehmende Intensivierung der transversalen Vermischung verursachen.

Besonders signifikant werden die Unterschiede der beiden Mischer gegenüber der Kapillare bei Re -Zahlen > 20 . Hier ist die axiale Dispersion der Mischer deutlich geringer. Beim Split-and-Recombine Mischer ist sogar ein Abknicken des Verlaufs von D_{ax} erkennbar. Dies zeigt, dass in diesem Bereich die transversale Vermischung einerseits durch die serielle Multilamination, die bereits bei niedrigen Re -Zahlen wirkt, und zusätzlich durch konvektive Effekte, ähnlich wie beim chaotischen Mischer, unterstützt wird. Beim chaotischen Mischer sind die Änderungen bei hohen Re -Zahlen weniger drastisch, da hier die Vermischung primär auf der chaotischen Advektion basiert, die aber abhängig von der Re -Zahl zunimmt und daher einen zunehmend flacheren Verlauf der Entwicklung von D_{ax} hervorruft.

Die axiale Dispersion des Herringbone-Mischers ist im gesamten Re -Zahl-Bereich deutlich höher als bei den anderen hier untersuchten Mischern und auch der zum Vergleich verwendeten Kapillare. Wie aber schon aus der zuvor geführten Diskussion deutlich wird, ist dies im Wesentlichen durch die bei den hier durchgeführten Messungen identifizierte Strömungsanomalie begründet, die eine starke Verbreiterung der Verweilzeitverteilung verursacht. Eine genauere Betrachtung der Entwicklung von D_{ax} scheint daher nicht notwendig.

Wie zudem anhand von Abb. 4.60 zu sehen ist und aus der hier geführten Diskussion folgt, kann die axiale Dispersion beim Einsatz von mikrofluidischen Strukturen unter den hier betrachteten Bedingungen deutlich reduziert und mit Hilfe der hier entwickelten

und angewendeten Charakterisierungsmethode durch Abschätzung des Dispersionskoeffizienten D_{ax} quantifiziert werden. Aufgrund der Mischprinzipien bei den hier eingesetzten Mischern, die maßgeblich auf konvektiven Effekten basieren, ergibt sich eine starke Abhängigkeit der axialen Dispersion von der Re -Zahl. Während bei hohen Re -Zahlen eine signifikante Wirkung der Mischstrukturen ermittelt wird, macht sich bei sehr niedrigen Re -Zahlen kein positiver Effekt bemerkbar. Aufgrund der ermittelten Daten lassen sich geeignete Betriebsbedingungen für ein bestimmtes mikrofluidisches Bauteil ermitteln. Bei sehr niedrigen Re -Zahlen bzw. Volumenströmen machen sich bei den hier eingesetzten mikrofluidischen Strukturen bezüglich des Verweilzeitverhaltens keine Vorteile gegenüber einem leeren Strömungskanal bemerkbar. Wie zudem deutlich wird, wird die axiale Dispersion beim Einsatz des theoretischen Ansatzes nach TAYLOR selbst bei sehr langen Verweilzeiten signifikant überschätzt, wenn die notwendigen Bedingungen (Gl. (2.8), Gl. (2.10)), die weitgehend außerhalb des für die Mikroreaktionstechnik relevanten Bereiches liegen, nicht eingehalten werden. Zwar sind für gerade Kanäle theoretische Ansätze [11] und numerische Betrachtungen [78, 110] für den Übergangsbereich bei kürzeren Zeitskalen für verschiedene Kanalquerschnitte bekannt, bei der Betrachtung von passiven Mischstrukturen, bei denen die Strömungsverhältnisse signifikant von denen in einem geraden Kanal abweichen, ist aber eine theoretische Vorhersage nicht möglich. Eine experimentelle Methode, wie sie in der vorliegenden Arbeit entwickelt wurde, ist daher für die Beschreibung des Vermischungsverhaltens sehr effektiv.

5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird die Entwicklung einer experimentellen Methode beschrieben, die die qualitative und quantitative Charakterisierung der Verweilzeitverteilung in mikrofluidischen Bauteilen für Flüssigphasen-Anwendungen erlaubt.

In der Mikroreaktionstechnik kommt der Verweilzeitverteilung aufgrund des vorherrschenden laminaren Strömungsregimes eine maßgebliche Bedeutung zu. Sie hat einen direkten Einfluss auf den Ablauf einer chemischen Reaktion hinsichtlich des erreichbaren Umsatzes und der erreichbaren Selektivität. Grundsätzlich verursachen die in mikrofluidischen Bauteilen auftretenden Scherströmungen transversale Konzentrationsgradienten, die zu einer Verbreiterung der Verweilzeitverteilung führen. Dieser Verbreiterung kann nur durch ebenso transversal wirkende Vermischungsprozesse entgegengewirkt werden.

Erst die präzise Kenntnis der Verweilzeitverteilung ermöglicht einen effizienten Einsatz von mikrofluidischen Bauteilen im chemischen Prozess. Aufgrund der zunehmenden Vielfalt an mikrofluidischen Mischern und Reaktoren unterschiedlichster Bauart und Bemaßung, wurde die Methode zur Verweilzeit-Charakterisierung so entwickelt, dass sie eine einfache Austauschbarkeit von mikrofluidischen Bauteilen in der Messanordnung ermöglicht.

Bei der in dieser Arbeit entwickelten Methode handelt es sich um eine pragmatische Umsetzung der klassischen Input-Response-Technik, bei der am Eingang eines mikrofluidischen Bauteils ein Stimulus-Signal unter Einsatz eines schnell schaltenden Mehrwege-Ventils und eines Farbstoff-Tracers erzeugt und am Ausgang die Änderung dieses Signals spektroskopisch verfolgt wird. Da es sich um eine dynamische Messmethode handelt, die möglichst ohne Störung des stationären Strömungszustands erfolgen muss, wurden in umfassenden experimentellen Tests mögliche Fehlerquellen eliminiert und optimale Testbedingungen ermittelt. Beispielsweise ist in diesem Zusammenhang die optimale Wahl des Farbstoffs zu nennen, der als Tracer eingesetzt wird und dessen Adsorptionsverhalten aufgrund der großen Oberfläche in mikrofluidischen Bauteilen und dessen Aggregationsverhalten in Lösung eine Beeinträchtigung der Verweilzeitmessung bewirken kann. Aufgrund detaillierter Studien bei Verwendung von in der Mikroreaktionstechnik üblichen Materialien und aufgrund des Nachweises linearer optischer Koeffizienten im notwendigen Konzentrationsbereich wurde der Phenoxazinfarbstoff Basic Blue 3 als geeigneter Tracer identifiziert. Eine

weitere Fehlerquelle bei den Verweilzeitexperimenten ist die Strömungsunterbrechung bei der Aufgabe der Markierungssignale. Bei den in dieser Arbeit unter Einsatz eines HPLC-Ventils angewendeten Arten der Ventilschaltungen, Schaltzeiten und zusätzlichen Maßnahmen zur Strömungsrelaxation werden genaue und wiederholbare Messergebnisse erhalten. Dabei sind gleichermaßen die Anwendungen von Impulssignalen und Sprungsignalen möglich.

Die Verteilungssummenfunktionen, die aus Sprungversuchen erhalten werden, müssen für die weitere Datenverarbeitung numerisch differenziert werden. Um die geringste Verfälschung der Messsignale zu erreichen, wurde gezeigt, dass dazu ein Savitzky-Golay Filter eingesetzt werden sollte. Mit der in dieser Arbeit entwickelten spektroskopischen Tracer-Konzentrationsmessung beträgt die minimale Integrationszeit (Abtastzeit) 7 ms und bietet damit im gesamten untersuchten Volumenstrombereich (0,010 mL/min-3,00 mL/min) eine ausreichende zeitliche Auflösung, die eine unverfälschte Aufzeichnung der Messsignale gewährleistet.

Das Messverfahren wurde unter Einsatz gängiger Laborausrüstung entwickelt, um auch von späteren Anwendern einfach umgesetzt und reproduziert werden zu können. Lediglich für die spektroskopische Messung beim Einsatz von nicht-transparenten mikrofluidischen Bauteilen wurden spezielle optische Durchflusszellen entwickelt, die eine störungsfreie Konzentrationsmessung außerhalb der Bauteile ermöglichen.

Aufgrund der Anforderung, dass eine Austauschbarkeit der mikrofluidischen Bauteile in der Messanordnung gewährleistet sein sollte, ist es nicht möglich, deren Verweilzeitverhalten isoliert messtechnisch zu erfassen. Die Messdaten müssen von den fluidischen Einflüssen der notwendigen apparativen Peripherie (z.B. Zu- und Ablaufkapillaren) mathematisch separiert werden, um das Übertragungsverhalten (und damit die Verweilzeitverteilung) des mikrofluidischen Bauteils zu ermitteln. Dafür ist eine Entfaltung der Messsignale notwendig, für die verschiedene numerische Algorithmen umgesetzt und in sämtliche in der Praxis notwendige Auswerteroutinen implementiert wurden. Die einfachste und schnellste Methode ist die direkte Entfaltung im Frequenzraum, die auf einer Division der transformierten Messdaten und deren Rücktransformation beruht. Trotz der Identifikation und dem Einsatz geeigneter Filter für diesen numerisch sensitiven Prozess konnten dabei keine zufriedenstellenden Ergebnisse erzielt werden. Eine effektive Trennung der Frequenzbereiche der zu ermittelnden Übertragungssignale von den Störfrequenzen ist nicht möglich. Im Hinblick auf die Modellwahl bei anderen Entfaltungsmethoden ist die direkte Entfaltung aufgrund des geringen Aufwands aber zumindest hilfreich, um eine erste graphische Darstellung der Verteilungskurve bzw. eine erste Schätzung von Modellparametern vorzunehmen.

Weit bessere Ergebnisse wurden mit der in dieser Arbeit umgesetzten und fast ausschließlich angewendeten Entfaltungsmethode im Zeitbereich erzielt. Der Verweilzeitverteilung wird dazu ein Modell zugrunde gelegt, das mit den diskreten Messpunkten des Markierungssignals gefaltet und letztendlich über einen numerischen Optimierungsalgorithmus an das gemessene Antwortsignal angepasst wird. Auf diese Weise ist eine Zielfunktion in Form der Fehlerquadratsumme verfügbar, die sich aus der Differenz des vorhergesagten und des gemessenen Antwortsignals ergibt und numerisch optimiert werden kann. Im Gegensatz dazu ist bei der direkten Entfaltung im Frequenzbereich keine solche Zielfunktion verfügbar, und die Berechnung ist daher stark subjektiv geprägt.

Im Hinblick auf eine erweiterte Einsetzbarkeit geeigneter Modelle wurde in dieser Arbeit noch eine weitere Entfaltungsmethode umgesetzt. Diese basiert ebenfalls auf einer Kurvenanpassung, allerdings können auch Verweilzeitmodelle eingesetzt werden, die keine geschlossene Lösung im Zeitbereich haben, sondern bei denen lediglich die Übertragungsfunktionen im Bild- oder Frequenzbereich zur Verfügung stehen. Eine wichtige Klasse von Verweilzeitmodellen basiert auf der Konvektions-Diffusionsgleichung, für die aber nur unter sehr vereinfachten Annahmen analytische Lösungen verfügbar sind. Komplexere, z.B. gekoppelte Systeme oder mehrdimensionale Differentialgleichungen wie beispielsweise das in dieser Arbeit eingesetzte PDE-Modell ('Plug flow with axial dispersion and exchange with dead zones') können meist nur über ihr Übertragungsverhalten analytisch betrachtet werden. Damit verbunden ist die Notwendigkeit der numerischen Invertierung der Übertragungsfunktion, die zur Erhaltung der erwünschten Verweilzeitverteilung notwendig ist. In dieser Arbeit wurden verschiedene Algorithmen implementiert und die Methode nach DURBIN [100] hat sich für die hier verwendeten Funktionen als robust und am besten geeignet erwiesen.

Die experimentelle Messmethode und die entwickelte Vorgehensweise bei der Auswertung der Messkurven wurden exemplarisch für die Untersuchung von drei Mikroreaktoren bzw. Mikromischern mit vergleichbaren geometrischen Abmessungen, die im Rahmen dieser Arbeit für die Verweilzeitcharakterisierung konzipiert wurden, in einem Volumenstrombereich von $0,010 \leq \dot{V} \leq 3,00$ mL/min angewendet. Dies entspricht einem *Re*-Zahl-Bereich von $0,1 \leq Re \leq 100$. Die fluidischen Kanäle aller Reaktoren basieren auf einer ähnlichen Querschnittsgeometrie, wobei aber unterschiedliche passive Mischerstrukturen realisiert wurden. Ein Reaktor enthält eine Split-and-Recombine Mischstruktur, ein weiterer Reaktor besteht aus einer vielfach im 90°-Winkel gewundenen dreidimensionalen Kanalstruktur, in der chaotische Strömungszustände erreicht werden sollen, und in einem dritten Reaktor wurde die

sogenannte "Herringbone"-Struktur realisiert, die ebenfalls eine chaotische Vermischung ermöglichen soll.

Für die Modellierung der Verweilzeitverteilung wurden verschiedene Modelle eingesetzt und hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit für mikrofluidische Bauteile getestet. Das für makroskopische Strömungsapparate häufig eingesetzte und mitunter in der Literatur auch für Mikroreaktoren empfohlene eindimensionale Dispersionsmodell hat sich in den hier durchgeführten Arbeiten nur als eingeschränkt tauglich erwiesen. Beim Split-and-Recombine Mischer wird die Verweilzeitverteilung mit dem Dispersionsmodell nur beim niedrigsten Volumenstrom und bei hohen Volumenströmen $> 1,5 \text{ mL/min}$ gut beschrieben. Beim niedrigsten Volumenstrom von $0,025 \text{ mL/min}$ hat die Strömung stark ausgeprägten laminaren Charakter, was zu einer, für die Verweilzeitverteilung primär ungünstig breiten und asymmetrischen Geschwindigkeitsverteilung führt. Die Zeitskalen von dadurch bedingten axialen Verschiebungen einzelner Fluidelemente und von kompetitiv wirkenden diffusiven lateralen Ausgleichsvorgängen, die zudem aufgrund des Wirkens starker lateraler Konzentrationsgradienten beschleunigt sind, sind aber in einer ähnlichen Größenordnung. Dies führt zu einer Verbreiterung der Verweilzeitverteilung, die in Summe, aufgrund der lateralen Ausgleichsvorgänge, nur durch axiale Dispersion geprägt ist und daher mit dem eindimensionalen Dispersionsmodell gut beschrieben werden kann. Auch bei höheren Volumenströmen, insbesondere im Bereich $0,10 \leq \dot{V} \leq 1,00 \text{ mL/min}$ wurde beobachtet, dass die Strömung ausgeprägt laminaren Charakter besitzt und die die Trägheitskräfte überwiegenden Reibungskräfte verzerrte Strömungsprofile verursachen. Diese konvektiven Effekte sind in diesem Volumenstrom- bzw. *Re*-Zahl-Bereich deutlich schneller als die lateralen Diffusionsvorgänge, die deswegen nur geringe Wirkung zeigen. Laterale Ausgleichsvorgänge werden nur durch die Aufteilung und Zusammenführung der Strömung in der Split-and-Recombine Struktur hervorgerufen, die aber aufgrund der geringen Trägheitskräfte nicht effektiv sind. Aus den genannten Gründen sind die Verweilzeitverteilungen im Bereich $0,10 \leq \dot{V} \leq 1,00 \text{ mL/min}$ sehr asymmetrisch und können mit dem Dispersionsmodell nicht gut abgebildet werden. Hier hat sich eine Klasse von empirischen Modellen, die in dieser Arbeit erstmals für die Charakterisierung von mikrofluidischen Bauteilen angewendet wurden, als sehr hilfreich erwiesen. Obwohl den Modellparametern dieser Modelle keine direkten physikalischen Gesetzmäßigkeiten zugrunde liegen, konnte gezeigt werden, dass insbesondere die Auswirkungen der in diesem Übergangsbereich auftretenden Strömungsvorgänge aufgrund der Modellstruktur und der Wirkweise der einzelnen Modell-Parameter qualitativ und quantitativ gut erfasst werden. Beispielsweise kann das Tailing von Verweilzeitverteilungen, das abhängig von der Wirkung von Reibungskräften unterschiedlich stark ausgeprägt ist, mit dem spezifischen Parameter *N* der empirischen Modelle sehr gut beschrieben werden. Der spezifische Parameter *M*

beschreibt hingegen maßgeblich den Anstieg der linken Flanke der Verweilzeitverteilungen, der bei diffusionskontrollierter lateraler Vermischung flach bzw. bei konvektiv geprägter Fluidodynamik sehr steil ist. Bei hohen Volumenströmen $> 1,5 \text{ mL/min}$ wird durch das Umorganisieren der Strömung aufgrund des Split-and-Recombine Mischprinzips sowie zusätzlich aufgrund von trägheitsbedingten Wirbelablösungen und damit verbundenen Sekundärströmungen an zahlreichen Umlenkungen der fluidischen Struktur eine gute laterale Vermischung erreicht. Dies führt zu einer Angleichung der Strömungsgeschwindigkeiten in der fluidischen Struktur, die in schmalen und recht symmetrischen Verteilungen resultiert. Dies kann mit den empirischen Modellen mit einer sinnvollen Verknüpfung der Parameter N und M beschrieben werden. Ebenso können diese Verteilungen aber auch mit dem Dispersionsmodell beschrieben werden, da aufgrund der genannten konvektiven Vorgänge nur geringe radiale Konzentrationsgradienten bestehen bleiben.

Auch beim Mikroreaktor mit chaotischer Mischstruktur wurde im oberen und unteren Volumenstrombereich ein ähnliches Verweilzeitverhalten wie beim Split-and-Recombine Reaktor ermittelt. Da die Vermischung bei diesem Bauteil aber nur auf konvektiven Effekten basiert, die Sekundärströmungen hervorrufen sollen, ist das Verweilzeitverhalten im Bereich $0,10 \leq \dot{V} \leq 1,00 \text{ mL/min}$ anders. In diesem Bereich weisen die Verweilzeitverteilungen aufgrund flacher Anstiege der linken Flanken auf radiale Vermischungseffekte im schnell strömenden Bereich in der Kanalmitte hin, die sich aber nicht auf die langsamer strömenden Wandbereiche auswirken, was sich in ausgeprägtem Tailing manifestiert. Diese Verteilungen werden mit dem Dispersionsmodell und den empirischen Modellen ähnlich gut beschrieben.

Beim Reaktor mit Herringbone-Mischstruktur wurde nach Messung der Verweilzeitverteilung eine Strömungsanomalie beobachtet, die mit dem Dispersionsmodell und den empirischen Modellen nicht hinreichend genau beschrieben werden konnte. Nach Einführung des PDE-Modells ('Plug flow with axial dispersion and exchange with dead zones') konnte ein bei den Verweilzeitverteilungen auftretendes, sehr charakteristisches Tailing identifiziert und in sehr guter Näherung beschrieben werden. Eine Seite des fluidischen Kanals der Herringbone-Mischstruktur ist mit asymmetrischen Rillen versehen, die Sekundärströmungen induzieren und so effektive transversale Vermischung hervorrufen sollen. Diese Rillen stellen gleichzeitig auch viele kleine Toträume dar, in denen sich kleine Mengen der durchströmenden Flüssigkeit sammeln, die nur sehr langsam ausgespült werden bzw. ausdiffundieren. Mit dem PDE-Modell wird dies durch anteiliges Auftreten einer fluiden Phase, in der axiale Dispersion herrscht, und einer stagnanten Phase beschrieben. Der Stoffaustausch zwischen den beiden Phasen wird über einen Stoffaustauschkoeffizienten bestimmt. Eine Deutung der

aus dem PDE-Modell ermittelten Modellparameter im Hinblick auf die fluiddynamischen Vorgänge (z.B. bzgl. des Anteils der fluiden Phase und der Ausmaße der Toträume) ist aber kaum möglich, da zu viele fluiddynamische Effekte überlagert auftreten und von den gleichen Modellparametern erfasst werden. Beispielsweise konnte festgestellt werden, dass eine gerade laminare Kanalströmung bei einer geschickten Wahl der Modellparameter ebenfalls mit dem PDE-Modell beschrieben werden kann.

Bei der Modellierung der Verweilzeitverteilungen der verschiedenen Bauteile, die hauptsächlich durch die Entfaltung der Messkurven im Zeitbereich mit zugrunde liegender Kurvenanpassung durchgeführt wurde, wurde gezeigt, dass auch bei guter Anpassung immer verschiedene Modelle zum Vergleich eingesetzt werden müssen. Dies ist eine Konsequenz aus der in dieser Arbeit bei der Verweilzeitmessung eingesetzten Methode der externen Signalaufgabe. Die Eingangssignale unterliegen aufgrund der Fluidynamik der apparativen Peripherie bereits einer Verteilung. Es wurde gezeigt, dass dies insbesondere bei geringen Flussraten sogar notwendig ist, um eine Überlagerung durch verfälschende fluiddynamische Effekte zu vermeiden. Die Gewichtung der zu ermittelnden Verweilzeitverteilung nimmt aber bei starker Verzerrung der Messsignale ab, was eine Bewertung der Kurvenanpassung erschwert. Daher wurde eine Vorgehensweise zur Modellwahl vorgeschlagen, die nach einer ersten Abschätzung durch die direkte Entfaltung, auf der Einführung von Informationskriterien, z.B. dem so genannten Akaike-Kriterium AIC oder dem Model Selection Criterion MSC, und der Analyse der Residuen einer Kurvenanpassung basiert. Mit dieser Vorgehensweise ist bei vergleichender Anwendung mehrerer Modelle eine genaue Analyse der gültigen Einsatzbereiche möglich.

Um trotz des Einsatzes unterschiedlicher Modelle bei der Datenauswertung Vergleiche zwischen den untersuchten mikrofluidischen Bauteilen ermöglichen zu können, wurden zudem die Momente der Verweilzeitverteilungen analysiert und zur Abschätzung der axialen Peclet-Zahl Pe_{ax} und des axialen Dispersionskoeffizienten D_{ax} angewendet.

Der Split-and-Recombine Mischer und der chaotische Mischer zeigen demnach im betrachteten Re -Zahl-Bereich ($0,1 \leq Re \leq 100$) ein ähnliches Verweilzeitverhalten. Im diffusionskontrollierten Regime bei niedrigen Re -Zahlen werden symmetrische Verteilungen mit axialen Peclet-Zahlen von $Pe_{ax} \sim 50$ erreicht. Bei mittleren Re -Zahlen im Bereich $1 \leq Re \leq 10$ sind die Verteilungen breiter und zeigen deutliche Asymmetrie, was auf die unzureichende transversale Vermischung hinweist. Im Bereich $Re > 10$ kommen die konvektiven Strömungseffekte zum Tragen, die die Verbreiterung der Verweilzeitverteilung bei beiden Mischern effektiv einschränken und die Symmetrie fördern. Beim höchsten untersuchten Volumenstrom von 3,00 mL/min ($Re \sim 100$) wurden Pe_{ax} -Zahlen im Bereich $80 \leq Pe_{ax} \leq 100$ ermittelt. Die Pe_{ax} -Zahlen werden aus den Varianzen der

modellierten Verweilzeitkurven berechnet und beschreiben deshalb hauptsächlich die absolute Verbreiterung der Verteilungen. Darüber hinaus bietet bei den Verweilzeitverteilungen in mikrofluidischen Strukturen die Analyse der Schiefen von Verteilungen einen sinnvollen Informationsgewinn. Eine unzureichende transversale Vermischung äußert sich hier in ausgeprägter Asymmetrie der Verteilungen, die mit der Schiefe quantifiziert werden kann, da diese die Abweichung von einer Normalverteilung beschreibt. Sinnvolle Ergebnisse werden aber nur erhalten, wenn die Asymmetrie der Verteilungen mit einem Verweilzeitmodell beschrieben werden kann, was im vorliegenden Fall für den Split-and-Recombine Mischer und den chaotischen Mischer beim Einsatz der empirischen Modelle gegeben ist.

Bei den vergleichend untersuchten Verweilzeitverteilungen in einer Kapillare als leerem Referenz-Mikrokanal wurde ein anderes Verhalten beobachtet als bei den beiden oben beschriebenen Mischern. Bei niedrigen Volumenströmen im diffusionskontrollierten Strömungsbereich treten zunächst die gleichen Effekte auf wie bei den statischen Mischern und das Verweilzeitverhalten ist ähnlich. Aufgrund des Fehlens einer passiven Mischstruktur finden hier aber keine Zunahme der Symmetrie und keine Verschmälerung der Verteilungen bei höheren Volumenströmen statt, die sich in einer Erhöhung der Pe_{ax} -Zahl äußern würden.

Beim Reaktor mit Herringbone-Mischstruktur sind detaillierte Parameterstudien aufgrund der Kopplung von Strömungseffekten, die in ihrer Art zu verschieden sind, nicht zweckdienlich. In der fluiden (dynamischen) Phase tritt zwar transversale Vermischung auf, die anhand der $Pe_{ax,dyn}$ in diesem Bereich quantifiziert werden konnte. Deren Wirkung wird aber aufgrund des signifikanten Einflusses der stagnanten Phase unterdrückt. Aufgrund der in dieser Arbeit durchgeführten Charakterisierung ist abzuleiten, dass diese mikrofluidische Struktur einem Redesign unterzogen werden müsste. Eine Erhöhung der Re -Zahl durch Verringerung des hydraulischen Durchmessers und eine Verkleinerung der Rillen der Herringbone-Struktur könnten Abhilfe schaffen.

Die Analyse der axialen Dispersionskoeffizienten D_{ax} , die aus den Verweilzeit-Messungen der verschiedenen Mikroreaktoren abgeschätzt wurden, zeigt eine starke Abhängigkeit von der Re -Zahl. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Vermischung bei diesen Bauteilen maßgeblich auf konvektiven Effekten basieren. Bei sehr niedrigen Re -Zahlen machen sich bei den hier eingesetzten mikrofluidischen Strukturen bezüglich der axialen Dispersion keine Vorteile gegenüber einem leeren Strömungskanal bemerkbar. Signifikant sind die Unterschiede des Split-and-Recombine Mixers und des chaotischen Mixers gegenüber dem leeren Kanal bei Re -Zahlen > 20 . In diesem Bereich ist die axiale Dispersion bei den Mischern um eine Größenordnung geringer. Die geringste axiale Dispersion wird in diesem Bereich mit dem Split-and-Recombine Reaktor erzielt,

weil hier effektive transversale Vermischung durch die serielle Multilamination und zusätzlich unterstützende konvektive Effekte erreicht wird.

Abschließend kann festgehalten werden, dass die entwickelte Charakterisierungsmethode bei Einhaltung der hier beschriebenen experimentellen Randbedingungen die Messung der Verweilzeitverteilung in mikrofluidischen Bauteilen mit einer sehr guten Genauigkeit und Wiederholbarkeit ermöglicht. Als Folge der flexiblen Einsetzbarkeit der Messmethode für verschiedene mikrofluidische Bauteile ist die nachfolgende Datenaufbereitung und Modellierung der Verweilzeitverteilung zwar aufwändig, gelingt aber mit der in dieser Arbeit vorgeschlagenen Vorgehensweise sehr gut. Dabei werden wichtige qualitative und quantitative Informationen zur Verweilzeitverteilung und axialen Vermischung erhalten, die einen anwendungsoptimierten Einsatz von mikrofluidischen Bauteilen für spezifische reaktions- und verfahrenstechnische Aufgaben ermöglichen.

Literaturverzeichnis

1. Emig, G. and E. Klemm, *Technische Chemie. Mikroreaktionstechnik*. 2005, Berlin: Springer. pp. 444.
2. Jähnisch, K., V. Hessel, H. Löwe, and M. Baerns, *Chemistry in Microstructured Reactors*. Angewandte Chemie International Edition, 2004. **43**: p. 406-446.
3. Kockmann, N., *Transport Phenomena in Micro Process Engineering*. 2008, Berlin: Springer.
4. Hessel, V., S. Hardt, and H. Löwe, *Chemical Micro Process Engineering: Fundamentals, Modelling and Reactions*. 2004, Weinheim: Wiley-VCH.
5. Yoshida, J.I., A. Nagaki, T. Iwasaki, and S. Suga, *Enhancement of Chemical Selectivity by Microreactors*. Chemical Engineering Technology, 2005. **28**(3): p. 259-266.
6. Watts, P. and C. Wiles, *Recent advances in synthetic micro reaction technology*. Chemical Communications, 2007(5): p. 443-467.
7. Watts, P. and S.J. Haswell, *The Application of Microreactors for Small Scale Organic Synthesis*. Chemical Engineering Technology, 2005. **28**(3): p. 290-301.
8. Geyer, C., J.D.C. Codee, and P.H. Seeberger, *Microreactors as Tools for Synthetic Chemists—The Chemists Round- Bottomed Flask of the 21st Century?* Chemical Engineering Journal, 2006. **12**: p. 8434-8442.
9. de Mello, A. and R. Wootton, *But what is it good for? Applications of microreactor technology for the fine chemical industry*. Lab on a Chip, 2002. **2**: p. 7N-13N.
10. Dutta, D. and D.T. Leighton, *Dispersion Reduction in Pressure-Driven Flow Through Microetched Channels*. Analytical Chemistry, 2001. **73**: p. 504-513.
11. Ajdari, A., N. Bontoux, and H.A. Stone, *Hydrodynamic Dispersion in Shallow Microchannels: the Effect of Cross-Sectional Shape*. Analytical Chemistry, 2006. **78**(2): p. 387-392.
12. Dentz, M. and J. Carrera, *Mixing and spreading in stratified flow*. Physics of Fluids, 2007. **19**: p. 017107-017107-17.

13. Dutta, D., A. Ramachandran, and D.T. Leighton, *Effect of channel geometry on solute dispersion in pressure-driven microfluidic systems*. *Microfluid Nanofluid*, 2006. **2**: p. 275-290.
14. Aubin, J., D.F. Fletcher, and C. Xuereb, *Design of micromixers using CFD modelling*. *Chemical Engineering Science*, 2005. **60**: p. 2503-2516.
15. Aubin, J., L. Prat, C. Xuereb, and C. Gourdon, *Effect of microchannel aspect ratio on residence time distributions and the axial dispersion coefficient*. *Chemical Engineering and Processing*, 2009. **48**: p. 554-559.
16. Boskovic, D. and S. Löbbecke, *Modelling of the residence time distribution in micromixers*. *Chemical Engineering Journal*, 2008. **S135**: p. S1348-S146.
17. Groß, G.A., T. Thelemann, S. Schneider, D. Boskovic, and J.M. Köhler, *Fabrication and fluidic characterization of static micromixers made of low temperature cofired ceramic (LTCC)*. *Chemical Engineering Science*, 2008. **63**(10): p. 2773-2784.
18. Köhler, J.M., B. Schleiff, S. Schneider, D. Boskovic, T. Henkel, and G.A. Groß, *Characterization of viscosity dependent residence time distribution in the static micromixer Statmix6*. *Chemical Engineering Journal*, 2010. **160**(3): p. 845-851.
19. Trachsel, F., A. Guenther, S.A. Khan, and K.F. Jensen, *Measurement of residence time distribution in microfluidic systems*. *Chemical Engineering Science*, 2005. **60**(2005): p. 5729-5737.
20. Guenther, A., S.A. Khan, M. Thalmann, F. Trachsel, and K.F. Jensen, *Transport and reaction in microscale segmented gas-liquid flow*. *Lab on a Chip*, 2004. **4**: p. 278-286.
21. Lohse, S., B.T. Kohnen, D. Janasek, P.S. Dittrich, J. Franzke, and D.W. Agar, *A novel method for determining residence time distribution in intricately structured microreactors*. *Lab on a Chip*, 2008. **8**: p. 431-438.
22. Gad-el-Hak, M., *The Fluid Mechanics of Microdevices - The Freeman Scholar Lecture*. *Journal of Fluids Engineering*, 1999. **121**: p. 5 - 33.
23. Stone, H.A., A.D. Stroock, and A. Ajdari, *ENGINEERING FLOWS IN SMALL DEVICES: Microfluidics Toward a Lab-on-a-Chip*. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2004. **36**: p. 381-411.
24. Ottino, J.M. and S. Wiggins, *Introduction: mixing in microfluidics*. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 2004. **362**: p. 923-935.

-
25. Squires, T.M. and S.R. Quake, *Microfluidics: Fluid physics at the nanoliter scale*. Reviews of Modern Physics, 2005. **77**(3): p. 977-1026.
 26. Merker, G.P. and C. Baumgarten, *Fluid- und Wärmetransport Strömungslehre*. 1st ed. 2000, Stuttgart: Teubner.
 27. Herwig, H., *Strömungsmechanik - Eine Einführung in die Physik und die mathematische Modellierung von Strömungen*. 2006: Springer.
 28. Karniadakis, G., A. Beskok, and N. Aluru, *Microflows and Nanoflows*. 2005, New York: Springer.
 29. Hardt, S. and F. Schönfeld, *Microfluidic Technologies for Miniaturized Analysis Systems*, ed. S. Senturia. 2007, New York: Springer.
 30. Kerswell, R.R., *Recent progress in understanding the transition to turbulence in a pipe*. Nonlinearity, 2005. **18**: p. R17-R44.
 31. Eckhardt, B., B. Hof, and H. Faisst, *Turbulenzübergang in der Rohrströmung - Die Lösung eines alten Rätsels*. Physik in unserer Zeit, 2006. **37**(5): p. 212-218.
 32. Schneider, T.M., B. Eckhardt, and J.A. Yorke, *Turbulence Transition and the Edge of Chaos in Pipe Flow*. Physical Review Letters, 2007. **99**(3): p. 034502.1-034502.4.
 33. Wu, H.Y. and P. Cheng, *Friction factors in smooth trapezoidal silicon microchannels with different aspect ratios*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2003. **46**: p. 2519-2525.
 34. Peng, X.F., G.P. Peterson, and B.X. Wang, *Frictional Flow Characteristics of Water Flowing Through Rectangular Microchannels*. Experimental Heat Transfer, 1994. **7**: p. 249-264.
 35. Mala, G.M. and D. Li, *Flow characteristics of water in microtubes*. International Journal of Heat and Fluid Flow, 1999. **20**: p. 142-148.
 36. Herwig, H. and O. Hausner, *Critical view on "new results in micro-fluid mechanics": an example*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2003. **46**: p. 935-937.
 37. Gad-el-Hak, M., *Comments on "critical view on new results in micro-fluid mechanics"*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2003. **46**: p. 3941-3945.

38. Hetsroni, G., A. Mosyak, E. Pogrenyak, and L.P. Yarin, *Fluid flow in micro-channels*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2005. **48**: p. 1982-1998.
39. Sharp, K.V. and R.J. Adrian, *Transition from laminar to turbulent flow in liquid filled microtubes*. Experiments in Fluids, 2004. **36**: p. 741-747.
40. White, F.M., *Viscous fluid flow*. 1 ed. 1974: McGraw-Hill, Inc.
41. Einstein, A., *Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen*. Annalen der Physik, 1905. **17**: p. 549-560.
42. Taylor, S., G., *Dispersion of Soluble Matter in Solvent Flowing Slowly Through a Tube*. Proceedings of the Royal Society of London, 1953. **219**(1157): p. 186-2003.
43. Aref, H., *Stirring by chaotic advection*. Journal of Fluid Mechanics, 1984. **143**: p. 1-21.
44. Wiggins, S. and J.M. Ottino, *Foundations of chaotic mixing*. Philosophical Transactions of the Royal Society A, 2004. **362**: p. 937-970.
45. Aref, H., *The development of chaotic advection*. Physics of Fluids, 2002. **14**(4): p. 1315-1325.
46. Tseng, W.K., J.L. Lin, W.C. Sung, S.H. Chen, and G.B. Lee, *Active micro-mixers using surface acoustic waves on Y-cut 128° LiNbO₃*. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2006. **16**: p. 539-548.
47. Yang, Z., S. Matsumoto, H. Goto, M. Matsumoto, and R. Maeda, *Ultrasonic micromixer for microfluidic systems*. Sensors and Actuators A: Physical, 2001. **93**(3): p. 266-272.
48. Qian, S. and H.H. Bau, *Magneto-hydrodynamic stirrer for stationary and moving fluids* Sensors and Actuators B: Chemical, 2005. **106**(2): p. 859-870.
49. Bottausci, F., I. Mezic, C.D. Meinhart, and C. Cardonne, *Mixing in the shear superposition micromixer: three-dimensional analysis*. Philosophical Transactions of the Royal Society A, 2004. **362**: p. 1001–1018.
50. Jackson, W.C., F. Kiuckuck, B.S. Edwards, A. Mammoli, C.M. Gallegos, G.P. Lopez, T. Buranda, and L.A. Sklar, *Mixing Small Volumes for Continuous High-Throughput Flow Cytometry: Performance of a Mixing Y and Peristaltic Sample Delivery*. Cytometrie, 2002. **47**: p. 183-191.

-
51. Lu, L.H., K.S. Ryu, and C. Liu, *A Magnetic Microstirrer and Array for Microfluidic Mixing*. Journal of Microelectromechanical Systems, 2002. **11**(5): p. 462-469.
 52. Mensing, G.A., T.M. Pearce, M.D. Graham, and D.J. Beebe, *An externally driven magnetic microstirrer*. Philosophical Transactions of the Royal Society A, 2004. **362**: p. 1059-1068.
 53. Ismagilov, R.F., A.D. Stroock, P.J.A. Kenis, G.M. Whitesides, and H.A. Stone, *Experimental and theoretical scaling laws for transverse diffusive broadening in two-phase laminar flows in microchannels*. Applied Physics Letters, 2000. **76**(17): p. 2376-2378.
 54. Kamholz, A.E. and P. Yager, *Theoretical Analysis of Molecular Diffusion in Pressure-Driven Laminar Flow in Microfluidic Channels* Biophysical Journal, 2001. **80**(1): p. 155-160.
 55. Kockmann, N., M. Engler, and P. Woias, *Theoretische und experimentelle Untersuchungen der Mischvorgänge in T-förmigen Mikroreaktoren - Teil 3: Konvektives Mischen und chemische Reaktionen*. Chemie Ingenieur Technik, 2004. **76**(12): p. 1777-1783.
 56. Bothe, D., C. Stemich, and H.J. Warnecke, *Theoretische und experimentelle Untersuchungen der Mischvorgänge in T-förmigen Mikroreaktoren - Teil 1: Numerische Simulation und Beurteilung des Strömungsmischens*. Chemie Ingenieur Technik, 2004. **76**(10): p. 1480-1484.
 57. Hoffmann, M., M. Schlüter, and N. Räbinger, *Untersuchung der Mischvorgänge in Mikroreaktoren durch Anwendung von Micro-LIF und Micro-PIV*. Chemie Ingenieur Technik, 2007. **79**(7): p. 1067-1075.
 58. Knight, J.B., A. Vishwanath, J.P. Brody, and R.H. Austin, *Hydrodynamic Focusing on a Silicon Chip: Mixing Nanoliters in Microseconds*. Physical Review Letters, 1998. **80**(17): p. 3863-3866.
 59. Hessel, V., S. Hardt, H. Löwe, and F. Schönfeld, *Laminar Mixing in Different Interdigital Micromixers: I. Experimental Characterization*. AIChE Journal, 2003. **49**(3): p. 566-577.
 60. Schönfeld, F., V. Hessel, and C. Hofmann, *An optimised split-and-recombine micro-mixer with uniform "chaotic" mixing*. Lab on a Chip, 2004. **4**: p. 65-69.
 61. Jones, S.W., O.M. Thomas, and H. Aref, *Chaotic advection by laminar flow in a twisted pipe*. Journal of Fluid Mechanics, 1989. **209**: p. 335-357.

62. Liu, R.H., M.A. Stremler, K.V. Sharp, M.G. Olsen, J.G. Santiago, R.J. Adrian, H. Aref, and D.J. Beebe, *Passive Mixing in a Three-Dimensional Serpentine Microchannel*. Journal of Microelectromechanical Systems, 2000. **9**(2): p. 190-198.
63. Beebe, D.J., R.J. Adrian, M.G. Olsen, M.A. Stremler, H. Aref, and B.-H. Jo, *Passive mixing in microchannels: Fabrication and flow experiments*. Mécanique & Industries, 2001. **2**(4): p. 343-348.
64. Vijayendran, R.A., K.M. Motsegood, D.J. Beebe, and D.E. Leckband, *Evaluation of a Three-Dimensional Micromixer in a Surface-Based Biosensor*. Langmuir, 2002. **19**(5): p. 1824-1828.
65. Stroock, A.D., S.K. Dertinger, A. Ajdari, I. Mezic, H.A. Stone, and G.M. Whitesides, *Chaotic Mixer for Microchannels*. Science, 2002. **295**(5555): p. 647-651.
66. Nguyen, N.T. and Z. Wu, *Micromixers - a review*. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2004. **15**: p. R1-R16.
67. Naumann, E.B. and B.A. Buffham, *Mixing in continuous flow systems*. 1983, New York: Wiley.
68. Danckwerts, P.V., *The definition and measurement of some characteristics of mixtures*. Science Research, 1952. **A3**: p. 279-296.
69. Bourne, J.R., F. Kozicki, and P. Rys, *Mixing and fast chemical reaction--I: Test reactions to determine segregation*. Chemical Engineering Science, 1981. **36**(10): p. 1643-1648.
70. Panic, S., S. Löbbecke, T. Türcke, J. Antes, and D. Boskovic, *Experimental Approaches to a Better Understanding of Mixing Performance of Microfluidic Devices*. Chemical Engineering Journal, 2004. **101**(1-3): p. 409-419.
71. Hoffmann, M., M. Schlüter, and N. Rübiger, *Experimental investigation of liquid-liquid mixing in T-shaped micro-mixers using μ -LIF and μ -PIV*. Chemical Engineering Science, 2006. **61**(9): p. 2968-2976.
72. Levenspiel, O., *Chemical Reaction Engineering*. 3rd ed. 1999, New York: Wiley.
73. Baerns, M., H. Hofmann, and A. Renken, *Chemische Reaktionstechnik*. 2nd ed. 1999, Stuttgart: Thieme.

-
74. Aris, R., *On the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 1956. **235**: p. 67-77.
75. Reejhsinghani, N.S., W.N. Gill, and J. Barduhn, *Laminar Dispersion in Capillaries: Part 3. Experiments in Horizontal Tubes Including Observations on Natural Convection Effects*. AIChE Journal, 1966. **12**: p. 917-921.
76. Yu, J.S., *Dispersion in Laminar Flow Through Tubes by Simultaneous Diffusion and Convection*. Journal of Applied Mechanics, 1981. **48**(2): p. 217-223.
77. Ananthakrishnan, V., W.N. Gill, and J. Barduhn, *Laminar Dispersion in Capillaries: Part 1. Mathematical Analysis*. AIChE Journal, 1965. **11**: p. 1063-1072.
78. Ekambara, K. and J.B. Joshi, *Axial mixing in laminar pipe flows*. Chemical Engineering Science, 2004. **59**: p. 3929-3944.
79. Shankar, A. and A.M. Lenhoff, *Dispersion in Laminar Flow in Short Tubes*. AIChE Journal, 1989. **35**: p. 2048-2052.
80. Tseng, C.M. and R.W. Besant, *Dispersion of a solute in a fully developed laminar tube flow*. Proceedings of the Royal Society of London, 1970. **317**: p. 91-99.
81. Ham, J.H. and B. Platzer, *Semi-Empirical Equations for the Residence Time Distributions in Disperse Systems - Part 1: Continuous Phase*. Chemical Engineering Technology, 2004. **27**(11): p. 1172-1178.
82. Ham, J.H. and J. Platzer, *Halbempirische Gleichungen für die Verweilzeitverteilung in dispersen Systemen - Teil 2: Disperse Phase*. Chemie Ingenieur Technik, 2004. **76**(3): p. 244-248.
83. Swaaij, W.P.M., J.C. Charpentier, and J. Villermaux, *Residence time distribution in the liquid phase of trickle flow in packed columns*. Chemical Engineering Science, 1969. **24**: p. 1083-1095.
84. Castelain, C., D. Berger, P. Legentilhomme, A. Mokrani, and H. Peehossaini, *Experimental and numerical characterisation of mixing in a steady state spatially chaotic flow by means of residence time distribution measurement*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2000. **43**: p. 3687-3700.
85. Green, F.J., *The Sigma-Aldrich Handbook of Stains, Dyes and Indicators*. 2nd ed. 1991, Milwaukee, USA: Aldrich Chemical Company, Inc.

86. Chakrabarti, S. and B.K. Dutta, *On the adsorption and diffusion of Methylene Blue in glass fibres*. Journal of Colloid and Interface Science, 2005. **286**: p. 807-811.
87. Alberghina, G., R. Bianchini, M. Fichera, and S. Fisichella, *Dimerization of Cibacron Blue F3GA and other dyes: influence of salts and temperature*. Dyes and Pigments, 2000. **46**(3): p. 129-137.
88. Neumann, B., *Einfluß von Konzentration, Temperatur und Druck auf das Aggregationsverhalten ionoider organischer Farbstoffe in Lösung*. 1999, Universität-Gesamthochschule Paderborn.
89. Antonov, L., G. Gergov, V. Petrov, M. Kubista, and J. Nygren, *UV-Vis spectroscopic and chemometric study on the aggregation of ionic dyes in water*. Talanta, 1999. **49**(1): p. 99-106.
90. Ghasemi, J.B. and M. Miladi, *Association Equilibrium of Methylene Blue by Spectral Titration and Chemometrics Analysis: A Thermodynamic Study*. Journal of Chinese Chemical Society, 2009. **56**: p. 456-468.
91. Lillie, R.D., *Studies on Polychrome Methylene Blue II. Acid Oxidation Methods of Polychroming*. Biotechnic and Histochemistry, 1942. **17**(3): p. 97 - 110.
92. Mayock, K.P., J.M. Tarbell, and J.L. Duda, *Numerical Simulation of Solute Dispersion in Laminar Tube Flow*. Separation Science and Technology, 1980. **15**(6): p. 1285-1296.
93. Korenaga, T., F. Shen, and T. Takahashi, *An Experimental Study of the Dispersion in Laminar Tube Flow*. AIChE Journal, 1989. **35**: p. 1395-1398.
94. Gill, W.N. and K. Benson, *Elution Curves with Double Peaks in Mixed Convection Horizontal Flows*. AIChE Journal, 1985. **31**(1): p. 161-164.
95. Mills, P.L. and M.P. Dudukovic, *Convolution and Deconvolution of Nonideal Tracer Response Data with Application to Three-Phase Packed-Beds*. Computers & Chemical Engineering, 1989. **13**(8): p. 881-898.
96. Pananakis, D. and E.W. Abel, *A Comparison of Methods for the Deconvolution of Isothermal DSC Data* Thermochimica Acta, 1998. **315**: p. 107-119.
97. Banyasz, A., E. Matyus, and E. Keszei, *Deconvolution of Ultrafast Kinetic Data with Inverse Filtering*. Radiation Physics and Chemistry, 2005. **72**: p. 235-242.
98. Papula, L., *Mathematik für Ingenieure und Naturwissenschaftler*. 10 ed. Vol. 1. 2001, Braunschweig: Friedr. Vieweg & Sohn.

99. Quarteroni, A., R. Sacco, and F. Saleri, *Numerische Mathematik 2*. 2nd ed. 2002, Berlin: Springer.
100. Durbin, F., *Numerical inversion of Laplace transforms: an efficient improvement to Dubner and Abate's method*. The Computer Journal, 1974. **17**: p. 371-376.
101. Stehfest, H., *Numerical inversion of Laplace transforms*. Communications of the ACM, 1970. **13**: p. 47-49.
102. Weeks, W.T., *Numerical inversion of Laplace transforms using Laguerre functions*. Journal of the ACM, 1966. **13**: p. 419-426.
103. Hassanzadeh, H. and M. Pooladi-Darvish, *Comparison of different numerical Laplace inversion methods for engineering applications*. Applied Mathematics and Computation, 2007. **189**: p. 1966-1981.
104. Atkinson, M.P. and S.R. Lang, *A comparison of some inverse Laplace transform techniques for use in circuit design*. The Computer Journal, 1972. **15**(2): p. 138-139.
105. Sachs, L., *Angewandte Statistik: Anwendung Statistischer Methoden*. 12th ed. 2006, Berlin: Springer.
106. Burnham, K.P. and D.R. Anderson, *Model Selection and Multimodel Inference – a Practical Information–Theoretic Approach*. 2nd ed. 2002, New York: Springer.
107. Clements, J.W.C., *A note on determination of the parameters of the longitudinal dispersion model from experimental data*. Chemical Engineering Science, 1968. **24**: p. 957-963.
108. Swaaij, W.P.M., *Residence time distribution in Raschig ring columns at trickle flow*. 1967, University of Eindhoven.
109. Legentilhomme, P., L. Brujes, and J. Legrand, *Distribution de temps de sejour du liquide en ecoulement tourbillonnaire non-entretenu liquide-solide: influence de la presence de solide*. Chemical Engineering Journal, 1997. **67**: p. 83-96.
110. Vrentas, J.S. and C.M. Vrentas, *Dispersion in Laminar Tube Flow at Low Peclet Numbers or Short Times*. AIChE Journal, 1988. **34**: p. 1423-1430.

Verwendete Symbole und Abkürzungen

Lateinische Symbole

Symbol	Bezeichnung	Einheit
a	Fourierkoeffizient	
A	Querschnittsfläche	m^2
b	Breite (eines Strömungskanal) Fourierkoeffizient	m
c	Konzentration	mol/L, g/L
D_m	Molekularer Diffusionskoeffizient	m^2/s
d	Durchmesser	m
E	Extinktion	
$E(t)$	Verweilzeitdichtefunktion	$1/\text{s}$
$E(j\omega)$	Übertragungsfunktion	
$F(t)$	Verweilzeitsummenfunktion	
$F(j\omega)$	Übertragungsfunktion eines Verweilzeitmodells Übertragungsfunktion eines Filters	
f	Anteil der fluiden Phase	
G	dimensionsloser Parameter des PDE-Modells	
h	Höhe (eines Strömungskanal)	m
I	Intensität	
i	index	
L	Länge	m
n	index, Anzahl	
\dot{n}	Stoffstrom	mol/s
p	Druck	N/m^2
K	Stofftransportkoeffizient	$1/\text{s}$
M	Modellparameter der empirischen Modelle	
N	Modellparameter der empirischen Modelle	
ρ	Anzahl Anpassungsparameter	
R	Radius	m
S	Schiefe einer Verteilung	
u	Strömungsgeschwindigkeit	m/s
t	Zeit	s
\dot{V}	Volumenstrom	m^3/s
V	Volumen	m^3
x	Kartesische Koordinate (Länge)	

$x(t)$	Allgemeines Eingangssignal	1/s
$X(j\omega)$	Eingangssignal im Frequenzraum	
y	Kartesische Koordinate (Breite)	
$y(t)$	Allgemeines Ausgangssignal	1/s
$Y(j\omega)$	Ausgangssignal im Frequenzraum	$X(j\omega)$
z	Kartesische Koordinate (Höhe)	

Griechische Symbole

Symbol	Bezeichnung	Einheit
β	dimensionsloser Parameter des PDE-Modells	
γ	Filter-Parameter	
Δ	dimensionsloser Parameter des PDE-Modells	
ε	Differenz	
ρ	Fehlerquadratsumme	
λ	Dichte	kg/m ³
λ	mittlere freie Weglänge	m
λ	Wellenlänge	nm
λ_L	Filter-Parameter	
μ	Lyapunov-Exponent	
η	Moment einer Verteilung	
σ	dynamische Viskosität	Ns/m ²
τ	Standardabweichung	
ν	hydrodynamische Verweilzeit	s
θ	kinematische Viskosität	m ² /s
ϕ	dimensionslose Zeit	
ϕ	Anteil	
φ	Filter-Parameter	

Indizes

Symbol	Bezeichnung
$\bar{}$	mittlerer Wert
$'$	Zentraler Wert
0	Bezugswert
dyn	dynamisch
D	Diffusion
h	hydraulisch
max	Maximalwert
opt	optimaler Wert
$pred$	vorhergesagter Wert
s	Segregation
st	stagnant
t	bezogen auf die Zeit
θ	bezogen auf die dimensionslose Zeit
$wand$	Wand

Dimensionslose Kennzahlen

Symbol	Bezeichnung	Definition
Kn	Knudsen-Zahl	$\frac{\lambda}{L}$
Pe	Peclet-Zahl	$\frac{\bar{u}d}{D_m}$
Re	Reynolds-Zahl	$\frac{\bar{u}L}{\nu}$
Sc	Schmidt-Zahl	$\frac{\nu}{D}$

Abkürzungen

AIC	Akaike Kriterium
CAD	Computer Aided Design
MSC	Model Selection Criterion
μ -LIV	Micro-Laser-induced Fluorescence
μ -PIV	Micro Particle Imaging Velocimetry
μ TAS	Micro Total Analysis Systems
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
PFA	Perfluoralkoxylalkan

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Bedanken, die zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben und mich in dieser Zeit unterstützt haben.

Allen voran möchte ich mich bei Herrn Professor Dr. J. Michael Köhler vom Institut für Physik an der Technischen Universität Ilmenau für die Aufgabenstellung, die freundliche Betreuung der Arbeit und die wertvollen Diskussionen und Anregungen bedanken.

Herrn Professor Dr. Holger Löwe vom Institut für Organische Chemie an der Johannes Gutenberg Universität Mainz danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Herrn Dr. Stefan Löbbcke danke ich für die Betreuung dieser Arbeit am Fraunhofer Institut für Chemische Technologie. Seine zahlreichen Anregungen, seine stete Diskussionsbereitschaft und überaus engagierte Betreuung hat erheblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Bei Herrn Professor Dr. Siegfried Stapf und Herrn Professor Dr. Ing. Martin Hoffmann von der Technischen Universität Ilmenau möchte ich mich für das bereitwillige Mitwirken in der Promotionskommission bedanken.

Bei Herrn Dr. Horst Krause möchte ich mich für die Unterstützung dieser Arbeit am Fraunhofer Institut für Chemische Technologie bedanken.

Alle Mitglieder des Mikro-Teams am Fraunhofer Institut für Chemische Technologie, insbesondere Herrn Tobias. Türcke, Herrn Alexander Mendl, Frau Wenka Schweikert, Herrn Jürgen Antes und Herrn Slobodan Panic haben mir mit ihren Ideen, Diskussionen und steter Hilfsbereitschaft in sehr vielen Dingen weiterhelfen können. Ihnen allen sei mein herzlicher Dank ausgesprochen.

Allen Mitarbeitern des Fachbereichs Physikalische Chemie / Mikroreaktionstechnik an der Technischen Universität Ilmenau, insbesondere Herrn Dr. Alexander Groß, Herrn Dr. Mike Günther, Herrn Steffen Schneider und Frau Dr. Anette Funfak möchte ich für die gute Zusammenarbeit danken.

Für die finanzielle Unterstützung dieser Forschungsarbeit (im Rahmen des Projektes 15386N) möchte ich mich bei der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. (AIF) bedanken.

Zum Schluss danke ich noch ganz herzlich meiner Familie und meinen Freunden für die Unterstützung und teilweise notwendige Geduld während der Erstellung dieser Arbeit.

Naročito se zahvaljujem porodici, koja mi je omogućila da studiram i koja je za vreme doktorata bila veliki oslonac za mene.

Selbstständigkeitserklärung

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

An der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit waren keine weiteren Personen beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder anderer Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalte der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer Prüfungsbehörde vorgelegt.

Ich bin darauf hingewiesen worden, dass die Unrichtigkeit der vorstehenden Erklärung als Täuschungsversuch angesehen wird und den erfolglosen Abbruch des Promotionsverfahrens zu Folge hat.

Karlsruhe, den 01. Dezember 2010

Dusan Boskovic